J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.5, No.2, April 1994, 189-198

총 설

V_2O_5 촉매상에서의 메탄올 흡탈착 및 산화반응 – Ⅰ. CO와 CH_3OH의 화학흡착 특성 –

김 을 산* · 최 기 혁 · 이 호 인

서울대학교 공업화학과
*육군사관학교 화학과

(1993년 8월 30일 접수)

Chemisorption and Oxidation of Methanol over V_2O_5 Catalyst – Ⅰ. Chemisorptive Behaviors of CO and CH_3OH –

Eul-San Kim*, Ki-Hyouk Choi, and Ho-In Lee

Dept. of Chem. Tech., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea
*Dept. of Chem., Korea Military Academy, Seoul 139-600, Korea

(*Received August 30, 1993*)

요 약 : 초고진공하에서 열탈착 실험에 의하여 오산화바나듐 촉매상에서 일산화탄소와 메탄올의 흡착특성을 연구하였다. 일산화탄소는 오산화바나듐 촉매표면의 격자산소 결함을 갖는 바나듐이온이나 바나듐이온에 결합된 이중결합성 산소에 흡착하였다. 격자산소 결함을 갖는 바나듐이온에 흡착한 일산화탄소는 380K에서 탈착되었으며, 바나듐이온에 결합된 이중결합성 산소에 흡착한 일산화탄소는 격자산소와 결합하여 탄산기의 형태를 형성한 후 이산화탄소로 탈착되면서 촉매표면을 환원시켰다. 선흡착되거나 후흡착되는 산소에 의하여, 탄산기의 형태로 흡착하는 일산화탄소의 흡착량은 증가하였다. 오산화바나듐 촉매상에서 메탄올을 흡착시킨 후 메탄올, 포름알데히드, 일산화탄소, 수소 등의 열탈착실험에 의하여 메탄올의 흡착특성을 연구하였다. 메탄올은 298 K에서 오산화바나듐 촉매상에 methoxy와 hydroxyl기를 형성하면서 분해흡착하였다.

Abstract: The adsorptive behaviors of carbon monoxide and methanol over V_2O_5 catalyst were studied by means of thermal desorption spectroscopy (TDS) under ultrahigh vacuum conditions. Carbon monoxide adsorbed on oxygen-deficient V sites as well as on V=O groups of the V_2O_5 surface. CO adsorbed on the V sites desorbed at 380 K while CO adsorbed on the V=O groups formed carbonate species with surface oxygen of V_2O_5 and desorbed as CO_2 resulting in the reduction of the surface of the V_2O_5 catalyst. The amount of CO adsorbed in the form of carbonate species increased by both the pre- and post-adsorbed oxygen. The adsorptive behavior of methanol over the catalyst was studied by thermal desorption experiments of CH_3OH, HCHO, CO, and H_2 upon methanol adsorption at 298 K. The results showed that methanol was adsorbed dissociatively on the V_2O_5 catalyst as methoxy and hydroxyl groups at 298K.

1. 서 론

V_2O_5 촉매는 벤젠, 나프탈렌, o-자일렌 등 방향족 탄화수소와 메탄올의 선택적 산화반응, CO와 SO_2의 산화반응에 사용되는 상업촉매로서 오래 전부터 주목되어 왔으며, 최근에는 1-butene 및 n-butane으로부터의 무수 말레산 제조용 촉매와 NO의 NH_3에 의한 환원용 촉매로도 사용되고 있다. V_2O_5촉매는 대부분이 선택적 산화반응에 사용되며, 이러한 반응의 메카니즘은, 반응이 일어나고 있는 동안 촉매가 산화-환원의 순환을 계속하는 Mars-Krevelen 메카니즘으로 설명된다[1]. 바나듐은 주기율표의 5A족에 속한 원소로서, 최고 산화상태는 +5이며, 그 산화물은 V_2O_5 (5가)로부터 VO (2가)까지 여러 종류의 형태로 존재한다. V_2O_5 구조의 특징은 (010)면에 평행한 망상면의 쌓임으로서, 각 망상면은 산소원자를 사이에 두고 약하게 결합하고 있다[2]. 각 바나듐원자 주위의 산소 배위수는 6이지만, 그중 1개의 산소는 결합길이가 특별히 짧아서 (1.54Å) 2중 결합성 산소 (V=O)이다. V=O는 그 신축진동으로 인한 IR 흡수대를 1020cm^{-1}에 갖는데, 이것이 바로 산화바나듐 촉매상에서 일어나는 산화반응의 활성산소인 것으로 알려져 있으며, 지금까지의 연구 결과 활성점은 (010)면에 위치한 V=O인 것으로 생각되고 있다[3-5]. 한편 V_2O_5 촉매에서의 바나듐과 산소 사이의 결합이 촉매반응에 미치는 영향에 대하여 여러 연구[6, 7]가 이루어진 결과, 결함 근처에 형성된 V^{4+}가 탄화수소의 흡착과 산화반응에서의 활성점으로 제안되었으며, 낮은 산화수를 갖는 산화물인 V_4O_9, V_6O_{13} 등의 관찰도 보고되었다.

최근의 촉매연구는 촉매의 활성 향상을 목적으로 하는 거시적인 촉매연구와 촉매현상의 규명을 목적으로 하는 표면화학적인 연구로 이원화되어 있는 바, 본 연구에서는 초고진공 장치를 이용하여 V_2O_5 촉매상에서 일산화탄소와 메탄올의 흡착특성을 표면화학적인 측면에서 검토하였다. 사용한 V_2O_5는 직접 제조하였으며, BET법, X-선 회절분석 등을 이용하여 제조촉매의 물성을 분석하였다.

2. 실 험

2. 1. 실험장치 및 실험방법

본 실험은 초고진공계 (ultra-high vacuum system : UHV system)를 이용하여 수행되었으며 주반응기 내의 압력을 측정하기 위하여 BAG (Bayard-Alpert type ionization gauge)를 사용하였고, 각 기체의 부분압력을 측정하기 위해서는 잔존기체분석기인 QMS(quadrupole mass spectrometer)를 사용하였다. 주반응기를 충분히 bake-out시킨 후 얻을 수 있는 최저압력은 2×10^{-9} Torr이었고, 실험은 1×10^{-8}~1×10^{-5} Torr의 압력 범위에서 수행하였다.

초고진공계내에 장착된 V_2O_5 촉매는, 500 ℃에서 1 시간동안 가열, 400℃에서 1×10^{-6} Torr의 O_2 존재하에서 1 시간동안 산화, 실온에서 1×10^{-6} Torr O_2 존재하에 30 분간 방치하는 순환과정을 5 회 반복하는 것으로 세척하였다. 세척한 후 동일한 조건에서 행한 CO_2 TDS 곡선은 좋은 재현성을 보였다. 각 기체탱크에 저장된 기체들은 각각 variable leak valve를 통하여 주반응기 내로 유입되었다. 주반응기로 유입되기 전에 CO, O_2, CO_2 및 CH_4 기체는 액체질소 트랩을 경유하였으며, 액체인 메탄올은 액체질소 온도에서 감압법을 이용하여 용해된 불순기체를 5~6회 제거한 후 실온에서 증기상태로 유입되었다. 촉매의 가열에 의하여 탈착되는 모든 화학종의 TDS 곡선은 해당기체의 질량수의 값에 의한 QMS신호로 감지하였다. 메탄올의 TDS 곡선은, QMS에 의하여 질량수가 32인 산소와 구별하기 위하여, 질량수 31로 감지하였다. 사용된 기체들은 일본산소(주) 제품으로서 순도는 CO(99.95%), O_2(99.99%), CO_2(99.99%) 및 CH_4(99.95%)이었고, 메탄올은 James Burrough(F.D.A.)사 제품(99.85%)을 사용하였다.

2. 2. 촉매의 제조 및 물성분석

V_2O_5 촉매는 NH_4VO_3 (Junsei Chemical사; GR)를 500 ℃에서 3 시간 소성시켜 제조하였다. N_2 기체를 흡착기체로 사용하여 BET법으로 측정한, 제조촉매 V_2O_5의 표면적은 3.19㎡/g이었다. X-선 회절분석기(Rigaku, D/MAX-IIA)를 사용하여 V_2O_5의 결정구조를 분석한 결과, 회절각 2θ가 20.5 도일 때 최대강도의 특성 회절피크가 나타났으며, 또한 26.2, 31.0, 15.4, 34.3, 21.7, 32.4 도 등에서도 특성 회절피크가 나타났다. 이는 V_2O_5의 X-선 회절분석자료에 관한 문헌치[8]와 잘 일치하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. CO 흡탈착

3. 1. 1. CO TDS

Fig. 1은 실온에서 V_2O_5 촉매상에 CO의 노출량을 10L부터 60,000L까지 변화시키면서 얻은 CO의 TDS 곡선들이다. CO는 380 K에서 최대탈착속도를 보이는 탈착피크를 보였으며, 40,000L의 노출량에 의해 포화흡착되었다. CO는 V_2O_5 표면에 노출된 V^{5+}에 흡착하거나 V=O에 탄산기(carbonate)를 이루면서 흡착할 것으로 예상되는데, 여기서 탈착피크가 하나인 것으로 보아 이것은 격자산소 결함위치인 V^{5+}에 흡착한 CO의 탈착피크로 생각된다. Kung과 Kung[9]은 전이금속 산화물에 CO가 흡착할 때 CO는 탄소원자에 있는 고립전자쌍 때문에, 높은 양전기장에서는 $^-C{\equiv}O^+$의 구조로서 M−C≡O의 형태로 흡착하며, 높은 음전기장에서는 $^+C-O^-$ 구조를 갖는다고 제안하였다. 한편, V=O에 탄산기를 이루면서 흡착한 CO는 열탈착시 CO_2로 탈착하면서 촉매표면을 환원시키는 것으로 알려져 있다. CO가 V_2O_5 표면의 V=O에 흡착하여 인접 V=O와의 반응으로 탄산기를 형성한다는 것은 Hirota 등[10]에 의하여 제안된 바 있고, 또 Harrison과 White[11]도 전이금속 산화물 촉매와 CO는 탄산기를 형성할 수 있다고 보고하였다. Kera 등[2]도 ^{18}O을 추적자로 사용한 IR 분광학적 연구에 의하여 CO가 V_2O_5 표면에서 탄산기를 형성한다는 사실을 보고하였다. 40,000L의 노출량에 의한 580 K의 작은 탈착피크는, 격자산소 결함위치인 V^{5+}에 흡착한 CO가 인접한 V=O와 반응하여 대부분 CO_2로 탈착하면서 일부가 CO로 탈착함에 기인하는 것으로 생각된다.

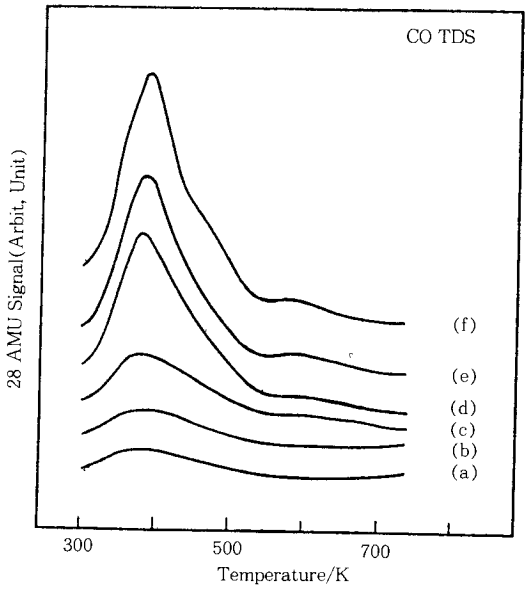


Fig. 1. Thermal desorption spectra of CO after exposures of (a) 10L, (b) 100L, (c) 1,000L, (d) 10,000L, (e) 20,000L, and (f) 40,000L CO over V_2O_5 catalyst.

3. 1. 2. CO_2 TDS

Fig. 2는 실온에서 V_2O_5 촉매를 10L에서 20,000L의 CO_2에 노출시킨 후 열탈착시켜 얻은 CO_2 TDS 곡선이다. 380 K에서 주탈착피크를 보이며 노출량

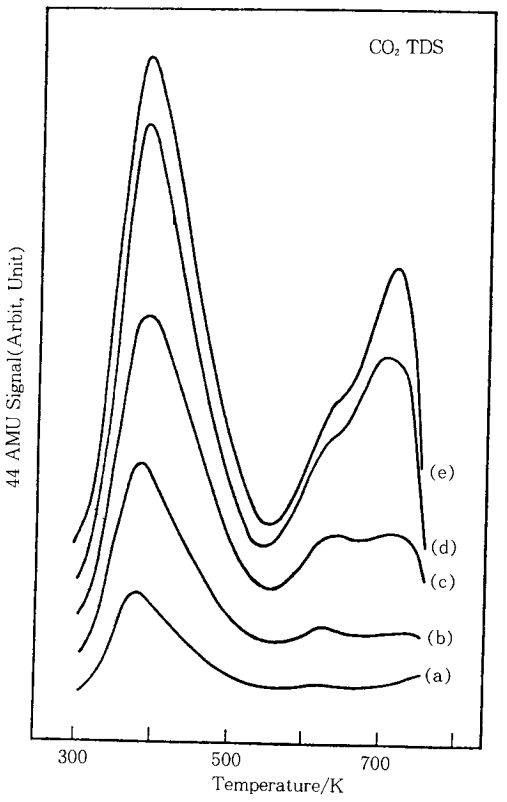
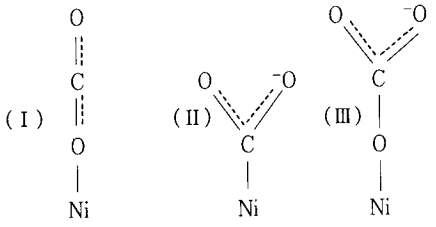


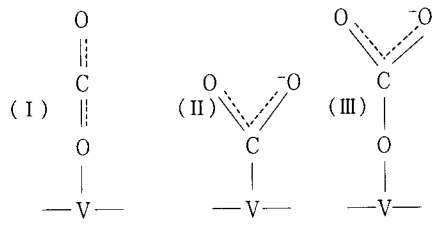
Fig. 2. Thermal desorption spectra of CO_2 after exposures of (a) 10L, (b) 100L, (c) 1,000L, (d) 10,000L, and (e) 20,000L CO_2 over V_2O_5 catalyst.

증가함에 따라 630 K와 710 K에서 탈착피크가 형성되어 점점 증가하고 있다. 이로부터 노출량이 적을 경우 CO_2는 대부분 산소결함 위치인 V^{5+}에 흡착함을 알 수 있다. 노출량이 증가함에 따라 630 K와 710 K에서 다른 탈착피크를 나타내는 것으로 보아 CO_2는 또 다른 두가지 상태로 흡착함을 생각할 수 있다. Eischens와 Pliskin[12]은 Ni-NiO 촉매에 흡착한 CO_2에 대한 IR 연구에서 다음과 같은 CO_2의 흡착상태 3가지를 제안하였다.



IR frequency; 2193cm^{-1} 1530cm^{-1} 1390cm^{-1}

이와 같은 연구들로부터 유추하건데 V_2O_5 촉매상에 흡착된 CO_2의 흡착상태와 그들의 탈착온도는 아래와 같은 3 가지라고 생각된다.



탈착온도; 380K 630K 710K

Fig. 1의 CO TDS에서 V=O에 탄산기를 형성하며 흡착한 CO의 탈착피크가 나타나지 않았던 이유는, 탄산기를 형성한 CO가 고온에서 CO_2로 탈착하였기 때문이다.

3. 1. 3. O_2 TDS

Fig. 3은 실온에서 V_2O_5 촉매를 100L에서 20,000L까지의 O_2에 노출시키면서 얻은 O_2 TDS 곡선이다. 380 K에서 하나의 탈착피크가 나타나며 1,000L 이상의 노출량에서는 O_2의 탈착량에 있어 큰 변화가 관찰되지 않는다. O_2는 격자산소 결함위치인 V^{5+}에서 쉽게 분해흡착하는데, 이것은 산화반응 촉매로 널리 사용되고 있는 V_2O_5 촉매의 특성으로서 여러 문헌[13-15]에 보고되어 있다. 따라서 실험조건하에서 V_2O_5 촉매의 표면이 환원됨에 따라 격자산소 결함을 갖는 V^{5+}가 다량 생성될 수 있으며 이것이 O_2의 흡착점으로 될 수 있다. 일단 분해 흡착된 O_2는 V=O를 이루므로 열탈착시 O_2로 탈착되기 어려울 것으로 생각된다.

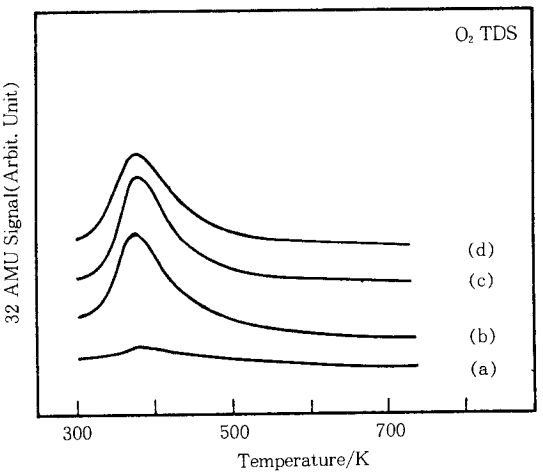


Fig. 3. Thermal desorption spectra of O_2 after exposures of (a) 100L, (b) 1,000L, (c) 10,000L, and (d) 20,000L O_2 over V_2O_5 catalyst.

3. 1. 4. CO와 O_2의 공흡착

V_2O_5 촉매상에서 CO의 흡탈착에 미치는 O_2의 영향을 알아보기 위하여 CO와 O_2의 공흡착 실험을 하였다. Fig. 4는 V_2O_5 촉매를 20,000L의 O_2에 노출시킨 후 다시 10,000L의 CO를 후흡착시켜 O_2, CO 및 CO_2의 탈착을 본 것이며, Fig. 5는 같은 양의 CO를 선흡착시키고 20,000L O_2를 후흡착시켜 같은 결과를 얻은 것이다. O_2가 선흡착될 경우 CO는 380 K에서의 탈착피크 외에 690 K에서도 탈착피크를 주고 있다. 380 K에서의 탈착피크는 순수한 CO TDS의 경우보다 크게 줄었으며, 690 K에서의 피크는 순수한 CO TDS에서는 나타나지 않았던 피크이다. O_2가 선흡착되면 V_2O_5촉매의 표면에 있던 격자산소 결함위치인 V^{5+}가 감소할 것이므로 V^{5+}에 흡착하는 CO의 양은 감소하리라 예상된다. 반면 V=O가 많이 형성되므로 이웃한 두 V=O에 탄산기 형태로 흡착하는 CO의 양은 늘어난다. 따라서 380 K에서의 CO 탈착량은 감소하게 되고 690 K에서 새로이 CO 탈착피

크가 생겨나는 것으로 생각된다. 한편 CO_2는 395 K에서의 저온 탈착피크와 610 K 및 685 K에서의 고온 탈착피크를 주고 있다. 순수 CO_2 TDS와 비교할 때, 저온에서의 탈착피크는 약간 고온으로 이동하였고, 고온에서의 탈착피크는 약간 저온으로 이동하면서 탈착량이 저온에서의 탈착량보다 크게 증가하였다. 피크들의 온도이동은, 선흡착 또는 후흡착산소에 의한 Coulomb인력(전자가 부족한 격자산소 결함위치인 V^{5+}와 관계된 흡착의 경우) 또는 척력(전자가 풍부한 V=O와 관계된 흡착의 경우)에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 V_2O_5 촉매상에 CO만을 흡착시킨 후 얻은 CO_2 TDS(Fig. 6)와 비교할 때, 고온에서의 CO_2 탈착량의 증가는 분명히 선흡착된 산소의 영향에 기인함을 알 수 있다. 즉 선흡착된 산소는 촉매표면에 V=O를 많이 형성하여 탄산기 형태로 흡착하는 CO의 양을 증가시키기 때문에, 이것이 고온에서 CO_2로 탈착하는 것으로 생각된다. O_2를 후흡착시킬 경우 역시 고온에서의 CO_2 탈착피크를 주고 있다. 이것으로 보아 후흡착되는 산소에 의해서도 탄산기가 형성되는 것으로 생각되며, 산소를 선흡착시킨 Fig. 4와 비교할 때 후흡착시킨 Fig. 5의 경우, 690 K에서의 CO 탈착량이 약간 줄었으며 반면에 고온에서의 CO_2 탈착량이 약간 증가하였음을 볼 수 있다.

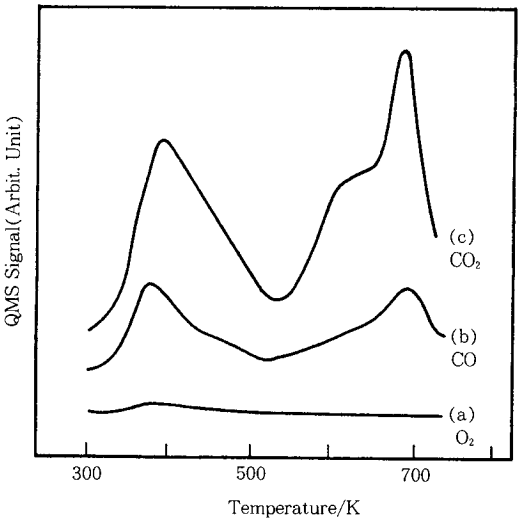


Fig. 4. Thermal desorption spectra of (a) O_2, (b) CO, and (c) CO_2 after exposing 10,000L CO on the 20,000L O_2-covered V_2O_5 catalyst.

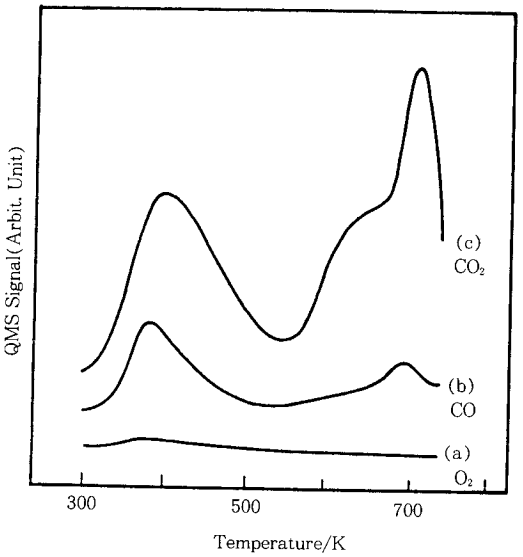


Fig. 5. Thermal desorption spectra of (a) O_2, (b) CO, and (c) CO_2 after exposing 20,000L O_2 on the 10,000L CO-covered V_2O_5 catalyst.

3. 1. 5. 표면산소와 CO의 반응

Fig. 6은 V_2O_5 촉매상에 CO의 노출량을 10L에서 40,000L까지 변화시키면서 얻은 CO_2 TDS 곡선이다. CO_2는 380 K와 580 K에서 각각 탈착피크를 보

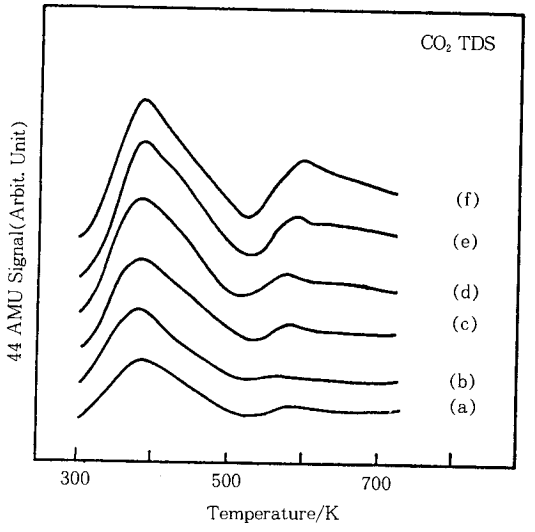
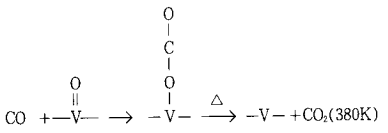
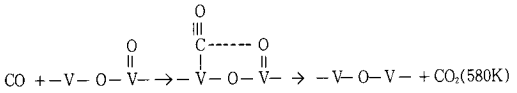


Fig. 6. Thermal desorption spectra of CO_2 after exposures of (a) 10L, (b) 100L, (c) 1,000L, (d) 10,000L, (e) 20,000L, and (f) 40,000L CO over V_2O_5 catalyst.

이는데, 380 K의 탈착피크는 CO가 V=O에 흡착하였다가 CO_2를 생성하면서 얻어진 것이며, 580 K의 탈착피크는 격자산소 결함위치인 V^{5+}에 흡착된 CO가 인접 V=O와 반응하여 촉매를 환원시키면서 CO_2로 탈착된 것으로 제안할 수 있다. 이것을 scheme으로 도시하면 다음과 같다.



Scheme A



Scheme B

이것은 앞서의 CO_2 TDS에서 CO_2의 흡착상태와 그 탈착에 관하여 설명한 바와 같다. Fig. 6에서 보면 Scheme A를 통한 380 K에서의 탈착피크가 Scheme B를 통한 580 K에서의 탈착피크보다 훨씬 큼을 볼 수 있는데, 이는 V^{5+}에 흡착된 CO는 인접 V=O와 반응하여야만 CO_2가 탈착될 수 있으므로 Scheme B의 확률이 크게 줄어들 것으로 생각된다. 정량적인 측면에서 V_2O_5의 표면이 V^{5+}와 V=O를 어느 정도의 비율로 포함하는지는 알 수 없지만, 대체적으로 V^{5+} 흡착점이 더 많으며 V=O 흡착점은 연결되어 존재하기 보다는 서로 떨어져 분산되어 있는 것으로 생각된다. 실험이 반복됨에 따라 V_2O_5 표면에서의 V^{5+}와 V=O의 비율이 어느 기준값에서 계속 변해갈 수 있다. 본 연구에서는 V_2O_5 시료를 10,000L의 CO에 노출시켜 얻은 CO TDS를 기준으로 삼아, 필요할 경우 O_2 분위기에서 산화시켜 V_2O_5 표면을 조절해가며 실험하였다. 산소를 선흡착시키거나 후흡착시키게 되면 V_2O_5의 표면에 있는 V^{5+}의 일부가 V=O로 되어 앞의 Fig. 4와 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 고온에서 CO_2가 다량 생성된다는 것을 알 수 있다.

3. 2. 메탄올 흡탈착

3. 2. 1. 메탄올 TDS

Fig. 7은 V_2O_5 촉매상에서 메탄올의 노출량을

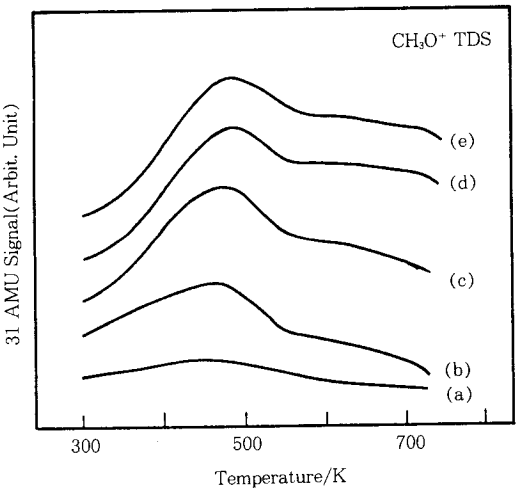


Fig. 7. Thermal desorption spectra of CH_3OH after exposures of (a) 100L, (b) 1,000L, (c) 10,000L, (d) 20,000L, and (e) 30,000L CH_3OH over V_2O_5 catalyst.

100L에서 30,000L로 변화시키면서 얻은 메탄올의 TDS 곡선을 나타낸 것이다. 노출량의 변화에 따라서 메탄올의 탈착곡선이 전체적으로 하나의 넓은 피크를 보이고 있으며, 피크의 위치가 460 K에서 490 K로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이로부터 메탄올의 탈착 메카니즘은 한 가지인 것으로 생각된다. 메탄올은 O-H 결합이 끊어지면서 CH_3O-가 격자산소 결함위치인 V^{5+}에, 그리고 H-가 V=O의 산소에 결합되는 것으로 알려져 있다. 흡착되어 있는 methoxy ($-OCH_3$)는 온도가 증가함에 따라 주위의 hydroxyl(-OH)로부터 수소를 받아 메탄올로 탈착하는 반응과 주위의 격자산소 결함위치(V^{5+})나 V=O에 수소를 주고 포름알데히드(HCHO)로 탈착하는 반응을 경쟁적으로 일으키게 된다. V=O가 methoxy로부터 수소원자를 빼내어 포름알데히드를 형성한다는 것은 여러 연구자에 의하여 주장되었다[16-18]. 메탄올의 O-H 결합이 끊어지면서 생성된 수소원자는 V=O와 반응하여 hydroxyl을 형성할 수도 있고 격자산소 결함위치(V^{5+})에 흡착하여 V-H를 형성할 수도 있다. 그러나 메탄올에 V_2O_5를 노출시킬 경우 대부분의 V^{5+}는 methoxy가 차지할 것이므로 수소는 주위의 V=O와 결합하여 hydroxyl을 형성하는 것이 쉽다. 열탈착시 온도가 증가함에 따라 methoxy의 C-H 결합이 끊어져 포름알데히드가 생성되므로 hydroxyl의 양은 계속 늘어나게 되는데 이들은 서로

반응하여 H_2O로 탈착하게 된다. 메탄올의 노출량이 아주 적을 경우 O-H의 결합이 끊어져, 생성된 수소도 격자산소 결함위치(V^{5+})에 흡착할 수 있으며 이 흡착은 V=O에 hydroxyl을 형성하며 흡착하는 것보다 빠른 속도로 진행되는 것을 예측할 수 있다. 노출량이 증가함에 따라 수소는 V^{5+}에 흡착하기가 어려워져 V=O에 hydroxyl로 흡착하게 되는데, 이를 열탈착시킬 경우 methoxy와 hydroxyl이 반응하여 메탄올로 되는 것이 methoxy와 V-H의 H가 반응하여 메탄올로 되는 것보다 어려우므로 메탄올의 노출량이 증가함에 따라 메탄올의 탈착피크는 고온으로 이동하게 된다.

3. 2. 2. 메탄올 흡탈착에 미치는 O_2의 영향

V_2O_5 촉매상의 메탄올 흡탈착에 미치는 O_2의 영향을 알아보기 위하여 선흡착되는 O_2의 노출량을 변화시키면서 10,000L의 메탄올을 후흡착시킨 후 얻은 메탄올의 열탈착곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 산소의 노출량이 증가함에 따라 메탄올의 탈착이 약간씩 감소하고 있으나 전체적으로 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있다. V_2O_5 표면에 산소를 선흡착시키면 V=O가 많이 생성되어, 메탄올의 hydroxyl기에 있는 수소가 쉽게 떨어지도록 도와줄 수 있으므로 메탄올의 흡착량이 증가할 것으로 예상되나, 한편으로 V=O가 너무 많이 형성되면 methoxy의 흡착점인 V^{5+}가 상대적으로 감소하므로 오히려 메탄올 흡착량이 줄어들 수 있다. 또한 선흡착된 산소에 의하여 메탄올이 산화되어 다른 생성물로 전환될 수도 있으므로, Fig. 8의 결과만으로 선흡착된 산소가 메탄올의 흡착을 도와주는지 혹은 방해하는지는 알 수 없다. 그러나 본 연구실에서 수행한 별도의 실험[19]에서, 선흡착된 산소에 의해 후흡착되는 메탄올이 반응하여 생성된 탄소 함유물들이, 단순히 메탄올만을 흡착시킨 후 탈착하여 얻은 탄소 함유물들의 양보다 오히려 감소하였음을 고려할 때, 선흡착된 산소는 메탄올의 흡착을 방해하였다고 볼 수 있다. 즉, 선흡착된 산소가 V^{5+} 흡착점을 V=O로 전환시켜 methoxy가 흡착될 점을 어느 정도 감소시킨 것으로 생각된다. Fig. 9는 10,000L의 메탄올을 선흡착시킨 V_2O_5 표면에 O_2의 노출량을 변화시키면서 후흡착시켜 얻은 메탄올의 열탈착곡선이다. O_2의 노출량이 증가함에 따라 메탄올의 탈착이 크게 감소하여 산소의 노출량이 10,000L 이상이면 메탄올의 탈착이 거의 없어짐을

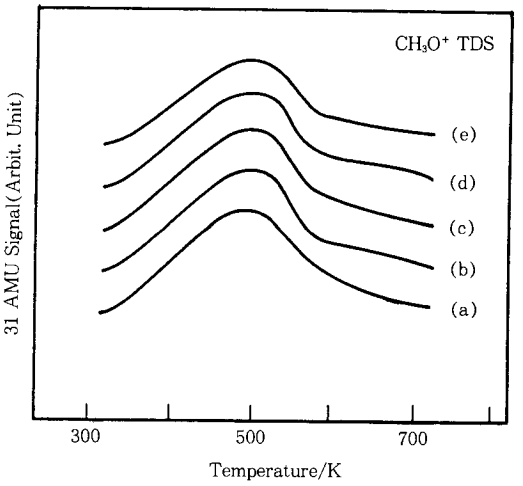


Fig. 8. Thermal desorption spectra of CH_3OH after exposing to 10,000L CH_3OH on the preadsorbed O_2 of (a) 0L, (b) 100L, (c) 1,000L, (d) 10,000L, and (e) 20,000L over V_2O_5 catalyst.

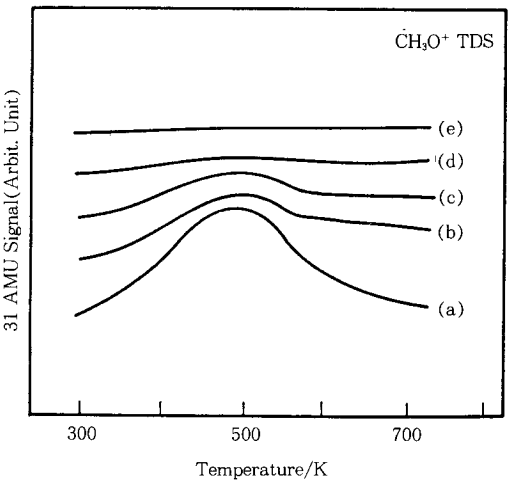


Fig. 9. Thermal desorption spectra of CH_3OH after exposures of (a) 0L, (b) 100L, (c) 1,000L, (d) 10,000L, and (e) 20,000L O_2 on the 10,000L CH_3OH-covered V_2O_5 catalyst.

알 수 있다. 이것은 후흡착되는 산소가 선흡착된 메탄올을 치환하거나 혹은 선흡착된 메탄올이 O_2와 반응하여 거의 모두가 다른 생성물로 전환되었음을 의미하는데, 별도의 실험 결과[19]로부터, 선흡착된 메탄올이 후흡착되는 O_2와 반응하여 다른 생성물로 전환되는 것은 아님을 알 수 있었다. 따라서 후흡착되

는 산소가 선흡착되는 메탄올을 치환하는지를 알아보기 위하여 다음의 실험을 진행하였다.

3. 2. 3. 메탄올의 흡착상태

이제까지 V_2O_5 표면 위에 메탄올은 CH_3O와 H로 분해되어 CH_3O는 V^{5+} 흡착점에, 그리고 H는 V=O 흡착점에 흡착하는 것으로 설명되었으나 CH_3와 OH로 분해되어 흡착될 가능성도 배제할 수 없다. Methyl(CH_3-)기를 중심으로 고찰해 보면 CH_3는 V^{5+}에 V-C 결합을 이루면서 직접 흡착하거나 V=O에 methoxy를 형성하면서 흡착될 수 있을 것이다. Fig. 10은 산소의 선흡착량을 변화시키면서 10,000L의 CH_4를 후흡착시킨 후 얻은 포름알데히드의 탈착곡선이다. 산소의 선흡착량이 적을 경우는 거의 포름알데히드가 형성되지 않으나, 산소의 노출량이 10,000L 이상이 되면서 400 K에서의 탈착피크와 460 K에서의 탈착피크를 주고 있다. 별도의 실험[19]에서 메탄올만을 흡착시킨 후 얻은 포름알데히드의 탈착곡선과 비교해 볼 때, 400 K의 탈착피크는 CH_3가 V=O에 methoxy를 형성하였다가 열탈착시 포름알데히드로 탈착된 것으로 보이며, 460 K의 탈착피크는 V^{5+}에 흡착된 CH_3가 주위의 흡착산소와 반응하여 산화되면서 형성된 포름알데히드의 탈착으로 생각된다. 단일 V_2O_5 촉매상에서 CH_4의 산화반응에 관한 연구는 아직까지 보고된 바 없으나 Carreiro 등[20]은 메탄과 산소를 $PbMoO_4$ 상에서 반응시켰을 때 메탄은 촉매표면에 CH_3와 H로 분해흡착하는데, CH_3는 Mo 금속이온에, H는 격자산소에 흡착하며, CH_3 중간체는 산소에 의하여 포름알데히드를 거쳐 CO_2와 H_2O로 산화한다고 보고하였다. 그러나 Zhen 등[21]은 V_2O_5-SiO_2 촉매상에서 CH_4가 N_2O에 의해 부분산화반응을 할 때, CH_4는 V_2O_5 표면의 인접한 2개의 V=O에 methoxy와 hydroxyl을 형성하여 흡착하고, 이 분해흡착한 methoxy는 연속적으로 수소원자를 잃고 포름알데히드와 CO를 생성한다고 보고하였다. 즉, V^{5+}에 V-C 결합을 이루면서 흡착한 CH_3는 주위의 산소와 반응하여 포름알데히드를 생성하게 되므로 그만큼 더 많은 에너지가 필요하며, 따라서 methoxy에서 생성되는 포름알데히드보다 고온에서 탈착하게 될 것이 예상된다.

Fig. 11은 10,000L의 CH_4를 선흡착시킨 후 O_2의 후흡착량을 변화시키면서 얻은 포름알데히드의 탈착곡선이다. O_2가 선흡착되어 있을 경우에 비하여 전체적으로 포름알데히드의 탈착량이 크게 감소하였으나,

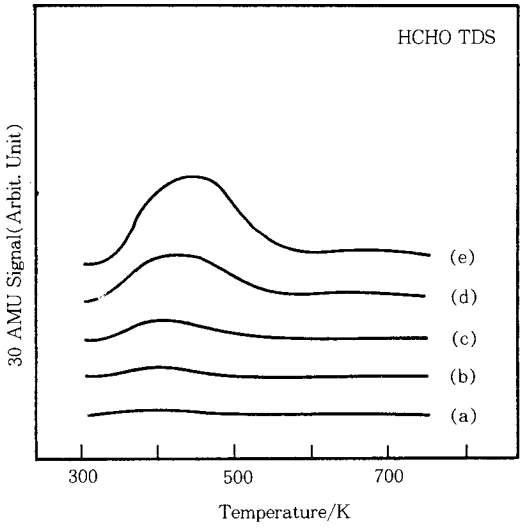


Fig. 10. Thermal desorption spectra of HCHO after exposing to 10,000L CH_4 on the preadsorbed O_2 of (a) 100L, (b) 1,000L, (c) 10,000L, (d) 20,000L, and (e) 30,000L over V_2O_5 catalyst.

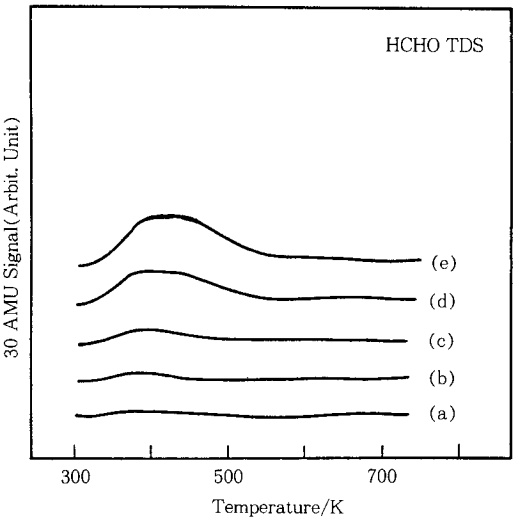
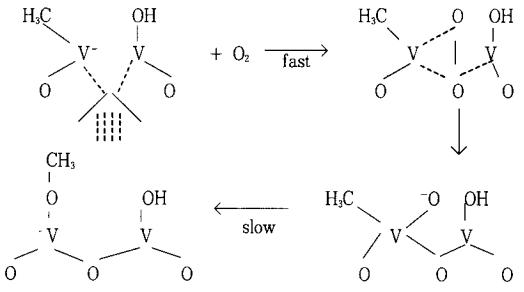


Fig. 11. Thermal desorption spectra of HCHO after exposures of (a) 100L, (b) 1,000L, (c) 10,000L, (d) 20,000L, and (e) 30,000L O_2 on the 10,000L CH_4-covered V_2O_5 catalyst.

역시 400 K와 460 K에서 포름알데히드의 탈착피크를 주고 있다. 전체적으로 포름알데히드의 탈착량이 감소한 것은, 후흡착되는 O_2가 선흡착된 CH_4를 치환하거나 산화시키기 때문인데, 이것은 400 K의 피크에 대한 460 K의 피크의 비가 Fig. 10보다 감소한 것으로부터 추측될 수 있다. 즉, 후흡착되는 O_2가 산화 또는 치환할 수 있는 CH_4는 methoxy로 흡착된 CH_4보다는 V^{5+}에 흡착된 CH_4가 가능성이 많으므로 Fig. 11에서 460 K의 피크가 더 크게 감소한 것이다. 한편, 산소를 선흡착시키지 않으면 V_2O_5의 표면이 대부분 V^{5+}로 존재하므로 대부분의 CH_4는 V^{5+}에 V-C 결합을 이루면서 흡착하며, 따라서 460 K의 피크만이 나타나야 한다. 그러나 Fig. 11에서 400 K에서의 포름알데히드 탈착피크도 크게 나타나는 것으로 보아 후흡착되는 산소에 의해서도 methoxy가 생성될 수 있다는 것을 암시한다. 후흡착되는 산소에 의한 methoxy 생성과정을 다음의 Scheme C에서 고려해 보았다.



Scheme C

V_2O_5상에서 기상산소가 쉽게 활성화되는 것은 여러 문헌[22-24]에서 많이 보고되었으므로 Scheme C에서 제시한 반응이 일어날 확률은 상당히 클 것으로 생각된다. V_2O_5는 비화학량적(nonstoichiometric) 산화물로서 산소 빈자리가 존재하는데, 이 산소 빈자리에 기상의 산소가 흡착한다는 사실은 여러 연구자들이 제안한 바 있다[14, 22-24]. Fig. 10과 Fig. 11에서 보는 바와 같이 CH_4는 V^{5+}와 V=O에 모두 흡착하여 두 가지의 포름알데히드 탈착피크를 준다. 그러나 별도의 실험[19]에서 포름알데히드의 탈착피크가 400 K에서 하나인 것으로 보아 메탄올은 V_2O_5 촉매표면에 거의 methoxy와 hydroxyl을 형성하면서 흡착한다고 보아도 무방할 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. CO는 V_2O_5 촉매상의 격자산소 결함위치인 V^{5+}에 흡착하거나 V=O에 탄산기를 이루면서 흡착하였으며, V^{5+}에 흡착한 CO는 380 K에서 탈착하였다.

2. 탄산기를 이루면서 흡착한 CO는 고온에서 CO_2로 탈착하면서 촉매표면을 환원시켰다.

3. V_2O_5 촉매상에서 CO의 표면산소와의 반응은, CO_2가 V=O에 또는 격자산소 결함위치인 V^{5+}에 흡착하는 두 경로에 의하여 일어났다.

4. 선흡착되거나 후흡착되는 산소에 의하여 탄산기로 흡착하는 CO의 양이 증가하였다.

5. 메탄올은 V_2O_5 촉매상에 methoxy와 hydroxyl을 형성하면서 분해흡착하였다.

6. V_2O_5에 선흡착된 산소는 메탄올의 후흡착을 약간 방해하였으며, 후흡착되는 산소는 선흡착된 메탄올을 상온에서 분해하여 탈착시키거나 다른 흡착물로 전환시켰다.

감 사

이 연구는 1991년도 한국과학재단 연구비지원(과제번호 : 911-1002-021-2)에 의한 결과임.

참고문헌

1. H. H. Kung and M. C. Kung, *Adv. Catal.*, **33**, 159(1985).
2. Y. Kera and K. J. Hirota, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3973(1969).
3. M. S. Wainwright and N. R. Foster, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19**, 211(1979).
4. M. Nakamura, K. Kawai, and Y. Fusiwara, *J. Catal.*, **34**, 345(1974).
5. A. Baiker, P. Dollenmeier, R. He, and A. Wokaun, *J. Catal.*, **100**, 345(1986).
6. L. Fiermans and J. Vennik, *Surface Sci.*, **9**, 187 (1968).
7. W. Lambrecht, B. Djafari-Rouhani, and J. Vennik, *Surface Sci.*, **126**, 558(1983).
8. ASTM Powder Diffraction File, 9-387, Inorganic Phase, JCPDS, p. 560(1986).
9. M. C. Kung and H. H. Kung, *Catal. Rev. -Sci.*

Eng., **27**, 425(1985).
10. K. Hirota, Y. Kera, and S. Teratany, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3133(1968).
11. P. G. Harrison and E. W. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, **74**, 2703(1978).
12. R. P. Eischens and W. A. Pliskin, *Adv. Catal.*, **9**, 662(1957).
13. G. L. Simard, J. F. Steger, R. J. Arnott, and L. A. Siegel, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1424(1955).
14. S. K. Bhattacharyya and P. Mahanti, *J. Catal.*, **20**, 10(1971).
15. N. Nag, K. Chary, and V. Subrahmanyam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **15**, 1147(1986).
16. K. S. Kim and M. A. Barteau, *Surface Sci.*, **223**, 13(1989).
17. G. Busca, *J. Mol. Catal.*, **50**, 241(1988).
18. A. S. Elmi, E. Tronconi, C. Criotian, J. P. G. Martin, and P. Forzatti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 387(1989).
19. 김을산 · 이호인, "V_2O_5 촉매상에서의 메탄올 흡탈착 및 산화반응, II. CH_3OH의 흡탈착 및 분해", 공업화학, 투고원고 작성중.
20. J. Carreiro, G. Follmer, L. Lehmann, and M. Barens, Proc. 9th Int. Congr. Catal., Calgary, **2**, 891(1988).
21. K. J. Zhen, M. M. Khan, C. H. Mark, K. B. Lewis, and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **94**, 501 (1985).
22. L. Gonzalez-Cruz, J. P. Joly, and J. E. Germain, *J. Chem. Phys.*, **75**, 324(1978).
23. L. Rey, L. A. Gambaro, and H. J. Thomas, *J. Catal.*, **87**, 520(1984).
24. J. M. D. Tascon and L. G. Tejuca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, **77**, 591(1981).