J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.3, No.1, March 1992, 53-63

MoO_3/bismuth molybdate 혼합 2상 촉매의 구조에 따른 프로필렌 선택산화반응 특성

차태병 · 최명재* · 박대원+ · 정종식

포항공과대학 화학공학과
*한국화학연구소 촉매 1실
+부산대학교 화학공학과

(1991년 9월 25일 접수, 1991년 12월 26일 채택)

Effect of the Structure of MoO_3/bismuth molybdate Binary Phase Catalysts on the Selective Oxidation of Propylene

T. B. Cha, M. J. Choi*, D. W. Park+ and J. S. Chung

Dept. of Chem. Eng., POSTECH
*Catalysis Res. Div. 1, KRICT
+Dept. of Chem. Eng., Pusan National Univ.

(*Received September 25, 1991; accepted December 26, 1991*)

요 약: 프로필렌을 선택산화시켜 아크로레인을 제조하는 반응을 Bi-molybdate 촉매상에서 고정층 반응기를 사용하여 연구하였다. α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 위에 MoO_3를 담지시킨 M/BM-series 촉매는 함침법으로 제조되었고, 역으로 BM/M-series 촉매는 MoO_3 위에 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$을 침전시켜 제조하였다. 또한 촉매의 특성분석을 위하여 질소흡착과 XRD, SEM을 이용하였다.

M/BM-series 촉매에서는 MoO_3가 작은 입자로 분산되고 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 결정구조는 MoO_3상이 추가되어도 그 형상이 변하지 않는 채로 유지되었으나, BM/M-series 촉매의 표면형상 및 전체 구조는 촉매제조 중에 생기는 침전물인 $Bi(OH)_3$가 소성 도중 MoO_3와 반응하여 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$을 형성하는 관계로 그 조성에 따라 매우 불규칙적으로 변화하였다. 반응실험 결과, 두 종류의 촉매 모두에서 excess MoO_3가 포함되었을 때 활성이 크게 증가하였는데, 이는 선별산화반응이 주로 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에서 일어나고 MoO_3는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에 산소 공급을 원활히 하여 활성을 증가시키기 때문으로 판명되었다. 또한 이러한 활성 증가는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$와 기계적 혼합물(mechanical mixture)에서도 관찰되었다.

Abstract: M/BM-series catalysts, MoO_3 supported on α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ were prepared by impregnation method. BM/M-series catalysts, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ supported on MoO_3 were also prepared by coprecipitation. Structure and catalytic properties of the two phase catalysts were studied by means of using nitrogen adsorption, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The reaction test for the selective oxidation of propylene to acrolein over Bi-molybdate catalysts was studied using a fixed-bed reactor system.

In M/BM-series catalysts, MoO_3 was dispersed on α-$Bi_2Mo_3O_{12}$, and the crystal structure of α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ remains unchanged by the presence of excess MoO_3. However the surface morphology and bulk structure of

BM/M-series catalysts were altered probably because the precipitated $Bi(OH)_3$ reacted with MoO_3 during the calcination to form α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ phase. The results of propylene oxidation on both series catalysts showed that the reaction took place over the surface of α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ particle and the role of excess MoO_3 was to supply oxygen to α-$Bi_2Mo_3O_{12}$. These increasing effects on activity were also observed in the mechanical mixtures of α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ and MoO_3.

1. 서 론

프로필렌의 선택산화반응은 CO, CO_2로 되는 완전산화반응에 비해서 열역학적으로 불리하므로, 촉매를 사용하여 필요한 중간생성물인 아크로레인을 반응속도론적으로 얻어내는 것이 요구되는 반응이다. 이런 기능을 하는 촉매로는 1948년 Hearne등의 cuprous oxide를 시작하여, 1960년대 초의 bismuth molybdate, 현재에 이르러서는 Bi, Mo, Fe, Co, Ni, P, V 등의 금속산화물이 포함된 다성분계 혼합산화물 촉매가 사용되고 있다[1].

상용촉매의 다성분화 경향과는 달리, 그동안 학계에서는 주로 이성분계 산화물촉매를 깊이 연구해 왔다. 다성분계 산화물촉매를 연구하는 것은 촉매자체의 특성파악 뿐 아니라 반응경로의 규명을 더욱 어렵게 하기 때문이었다.

그러나 최근에는 synergy effect와 이를 뒷받침해주는 spill-over oxygen의 발견[2-5]으로 각 산화물 상(phase)의 역할 및 산화물간의 상호관계에 대한 연구가 활발해지고 있다. Carson 등[6]은 프로필렌의 선택산화에서 α-와 γ-bismuth molybdate의 기계적 혼합물의 활성 및 선택성이 각각의 산술 평균값보다 월등히 높으며 공침한 $\alpha+\gamma$-bismuth molybdate 촉매의 활성 및 선택성에 근접함을 발견하고, 이러한 현상을 synergy effect라 하였다. Synergy effect가 처음에는 두 상의 존재로 인한 활성의 증가분을 설명하기 위한 시도였지만 이후의 연구에 의하여 인접한 두 상 사이에서 spill-over oxygen이 존재한다는 가정으로 구체화되었다. Delmon 등[2, 3]은 Sb_2O_4와 MoO_3상의 기계적 혼합물에 대한 isotope labelling 실험을 통하여 통하여 활성이 전혀 없는 Sb_2O_4가 MoO_3와의 혼합으로 synergy효과를 나타냄과, 이때 Sb_2O_4로부터 MoO_3상으로 격자산소가 이동됨을 보였다.

한편으로 순수 molybdate에 과잉의 MoO_3 존재의 중요성이 많은 논란 거리가 되어 왔다. Grzybowska 등 [7]은 cobalt-molybdate에서 excess MoO_3의 존재량에 따른 활성의 변화를 보고하였으며, Ozcan 등[4, 5]은 $NiMoO_4$에서 excess MoO_3의 역할을 C_4 탄화수소의 선택산화반응을 통해 연구하였다. 그 결과 excess MoO_3는 반응활성을 향상시키며, 순수한 금속 molybdate의 반응활성에 큰 영향을 미치는 것으로 주장되었다.

본 연구에서는 복합 산화물촉매의 근간을 이루지만 아직까지도 체계적인 연구가 수행된 바가 없는 MoO_3/α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 촉매계에 대하여, 그 제조 방법을 달리함으로써 2상의 구조 및 관계변화에 따른 프로필렌 선택산화특성을 조사하여 각 상(phase)의 역할과 상호작용을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2. 1. 촉매의 제조

담체로서의 역할을 할 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$은 ammonium heptamolybdate(이하 AHM)를 5% 암모니아수 용액에 녹여 상온에서 격렬히 교반시킨 후, 5몰농도의 질산용액에 bismuth nitrate를 당량비에 맞게 녹여 AHM용액에 천천히 점적하고 암모니아수로 pH=7이 되게 맞추어 제조되었다. 이때 침전된 물질은 3시간 동안 숙성을 거쳐 여과 과정없이 rotavapor에서 건조되었다. 건조된 침전물을 muffle furnace에서 250℃로 3시간 가열한 후 분쇄하고 다시 450℃에서 공기를 흘리면서 8시간동안 소성하였다. 한편 MoO_3는 따로 제조하지 않고 시약(Katayama Chem. Co.)을 그대로 사용하였다.

상기 제조된 $Bi_2Mo_3O_{12}$를 담체로 하여 함침법으로 MoO_3를 담지시킨 M/BM-series 촉매를 제조하였다. AHM을 증류수에 녹여 교반시키면서 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$를 천천히 넣어 혼탁액을 만든 후,

그대로 rotavapor에서 건조시켜 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$위에 MoO_3가 얹혀지도록 하였다. BM/M-series 촉매는 bismuth nitrate를 녹인 질산용액에 MoO_3 입자를 넣어 혼탁액 상태로 교반시키고, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$를 제조하는 것과 마찬가지로 암모니아수에 녹인 AHM용액을 천천히 점적하고 pH=7을 맞추어 제조하였다. 이후의 소성 과정은 앞서 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 경우와 동일하게 처리하였다. Table 1에는 위의 방법으로 조성을 달리하며 제조된 촉매군을 나타내었으며, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 무게분율, x는 전체 촉매에 대한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$상의 무게비를 나타낸다.

Table 1. Preparations of Bi-Mo Catalysts

Catalysts	Stoichiometry	x, $Bi_2Mo_3O_{12}$ wt. fraction
M	MoO_3	0
BM	$Bi_2Mo_3O_{12}$	1
0.86BM/M	0.86[a] $Bi_2Mo_3O_{12}/O_3$	0.86
0.67BM/M	0.67 $Bi_2Mo_3O_{12}/MoO_3$	0.67
0.33BM/M	0.33 $Bi_2Mo_3O_{12}/MoO_3$	0.33
0.14BM/M	0.14 $Bi_2Mo_3O_{12}/MoO_3$	0.14
0.04BM/M	0.04 $Bi_2Mo_3O_{12}/MoO_3$	0.04
0.86M/BM	0.86 $MoO_3/Bi_2Mo_3O_{12}$	0.14
0.33M/BM	0.33 $MoO_3/Bi_2Mo_3O_{12}$	0.67
0.14M/BM	0.14 $MoO_3/Bi_2Mo_3O_{12}$	0.86
0.04M/BM	0.04 $MoO_3/Bi_2Mo_3O_{12}$	0.96

a) wt. fraction of the phase

2. 2. 촉매의 특성분석

제조된 촉매의 특성은 질소흡착, XRD, SEM을 이용하여 분석하였다. 질소 흡착 측정은 Micromeritics Co.의 Physical Adsorption Analyzer(Model Accusorb 2100E)를 사용하여 액체질소 온도(77K)에서 수행하였다. 촉매의 표면적은 질소 흡착 등온선으로부터 BET식에 의해 계산되었다. 촉매의 결정구조 분석을 위하여 XRD (Rigaku DMAX-B, Cu Kα)를 사용하였으며, 촉매의 표면형상은 SEM(Hitachi S-570, 20kV)으로 관찰하였다.

2. 3. 반응 실험

촉매의 활성과 선택성은 고정층 반응기를 사용하여 측정하였다. 반응기는 외경이 1/4˝인 pyrex관에 연결하여 제조한 3/8˝pyrex관을 사용하였고, 반응기 내부의 촉매층에 위치한 열전쌍으로 반응온도를 측정하였으며, 반응기 외벽에 설치한 열전쌍으로 반응온도를 PID온도 조절기에 의하여 조절하였다. 또한 산화반응은 격렬한 발열반응이므로 국부 고열을 방지하고 열전도를 돕기 위하여 촉매 무게비로 5배의 glass beads (Polysciences, Inc., 105-150μm)를 섞어서 반응시켰다.

반응기에 공급되는 기체는 mass flow controller로 유량을 조절하였으며, 프로필렌은 질소가 90% 포함된 10% 혼합가스(표준연구소 검인)를 사용하여 전체 유량을 10cc/min(O_2/C_3=1.6)가 되도록 조절하였고, 모든 기체는 molecular sieve trap으로 수분을 제거하여 사용하였다. 반응실험은 상압에서 온도를 변화(310~440℃)시키면서 행하였으며, 반응 생성물은 gas chromatograph(HP 5890)를 이용하여 on-line으로 TCD와 FID로 번갈아 가며 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 제조방법과 조성에 따른 촉매의 구조

Fig. 1은 각각 다른 방법으로 제조된 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 2상 촉매의 표면적을 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 무게비에 따라 나타낸 것이다. 순수 MoO_3의

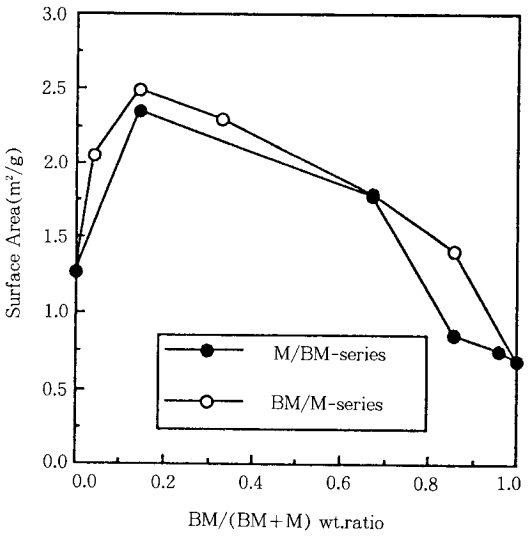


Fig. 1. BET surface area of the catalysts as a function of α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ wt. fraction.

표면적은 1.27m^2/g 이고 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$는 0.69m^2/g 이었으나 그 복합촉매의 표면적은 각각의 독립된 상의 표면적보다 크게 나타났다. M/BM, BM/M-series촉매 모두 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$가 14wt.%일 때 최대의 표면적을 보이며, 무게비에 따른 변화도 비슷한 경향을 보였다. 이처럼 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 기계적 혼합물의 산술 평균치보다 M/BM, BM/M-series 촉매의 표면적이 높게 나타남에 따라, 하나의 상이 이미 존재한 상태에서 다른 상의 결정이 성장할 때는 순수한 MoO_3, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 처럼 생성되지 않고 그 촉매구조나 입자크기가 조성에 따라서 매우 달라진다는 것을 추측할 수 있다.

Fig. 2는 조성비는 같지만 제조방법이 다른 두 촉매를 순수한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$과 비교한 XRD 피크이다. 0.86M/BM(86% MoO_3을 14% BM에 얹음)과 0.14BM/M(14% BM을 86% MoO_3에 얹음)촉매 모두에서 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에 해당되는 피크들은 모두 비슷한 세기(intensity)를 나타내지만 MoO_3피크의 경우엔 결정면에 따라 그 크기가 다름을 알 수 있다. Table 2에는 제조된 촉매들의 주요 결정면의 피크 세기를 나타내었는데 MoO_3는(040)면을, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$는($\bar{2}$21)면을 기준으로 하여 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 결정 자체의 변화를 살펴보았다. α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 결정은 제조방법에 관계없이 각 결정면의 상대적 크기가 일정하게 유지되는 것으로 나타났으나 MoO_3의 경우에는 제조방법과 조성비에 따라서 각 결정면의 상대적 크기가 달라짐을 알 수 있다. 즉, MoO_3 단독으로 존재할 때와는 다른 결정구조를 가지고 있었으며 특히 M/BM-series 촉매의 경우에는 MoO_3의 적은 양이 담지될수록 (021)면이 상대적으로 커져감을 보이고 있다.

Fig. 3은 제조된 촉매들의 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에 대한 MoO_3의 상대적 피크 세기를 알기 위하여 기계적 혼합물(mechanical mixture)의 XRD 자료를 기준으로 다음 식을 이용하여 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 무게비에 따른 상대적 세기를 나타낸 것이다.

$$I_R = \frac{I_{M(040)} / I_{BM(\bar{2}21)}}{[I_{M(040)} / I_{BM(\bar{2}21)}]\ \text{mech. mixture}}$$

만일 제조된 촉매들이 단독으로 존재할 때의 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 결정과 입자크기를 따른다면 I_R의 값은 1일 될 것이다. Fig. 3에서 보듯이 모두 1보다 작은 값을 나타내었다. 이

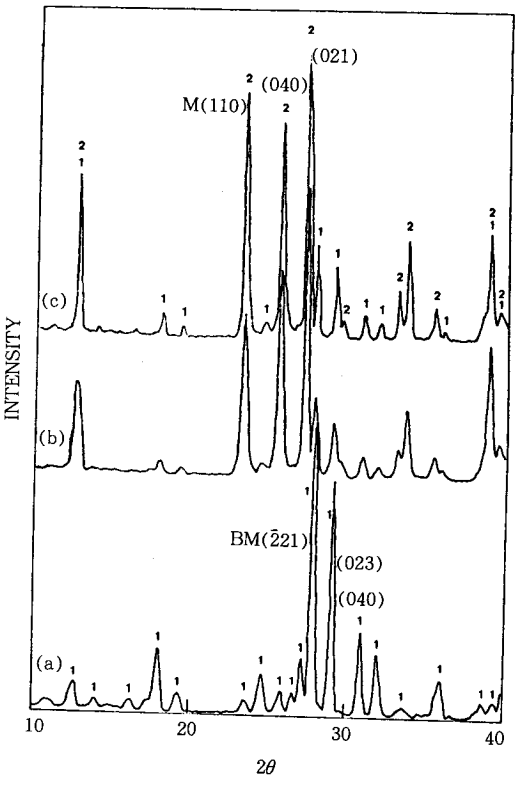


Fig. 2. X-ray diffraction pattern for the catalysts.

Table 2. Relative XRD Peak Intensity of the Catalysts

	MoO_3			$Bi_2Mo_3O_{12}$		
	(040)	(110)	(021)	($\bar{2}$21)	(023)	(040)
MoO_3	100	78	99	–	–	–
$Bi_2Mo_3O_{12}$	–	–	–	100	75	27
0.14M/BM	100	139	404	100	72	29
0.33M/BM	100	120	328	100	72	27
0.86M/BM	100	115	208	100	77	27
0.14BM/M	100	71	271	100	69	31
0.33BM/M	100	56	164	100	76	31
0.86BM/M	100	81	237	100	74	33

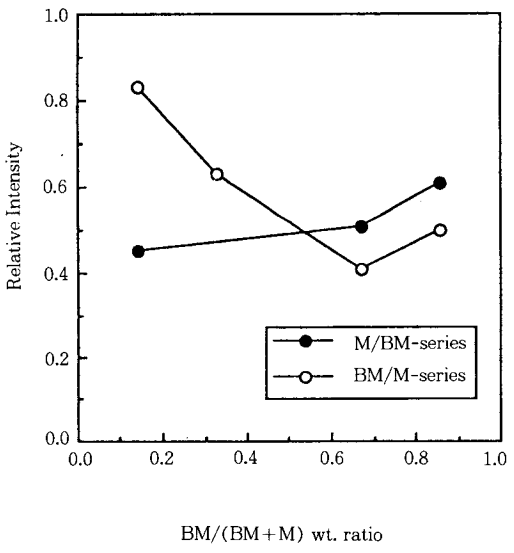
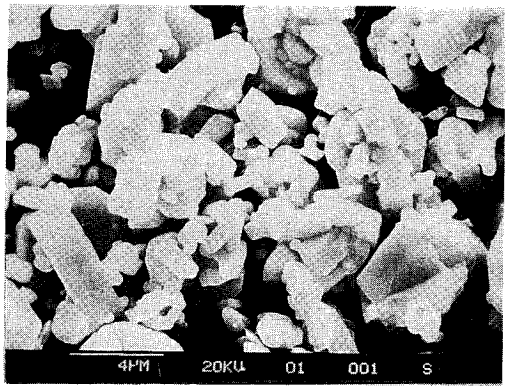


Fig. 3. Relative XRD peak intensity of the catalysts as a function of α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ wt. fraction. (a)BM (b)0.14BM/M (c)0.86M/BM; 1-$Bi_2Mo_3O_{12}$, 2-MoO_3.

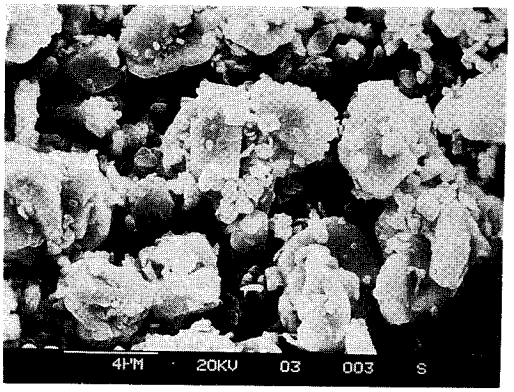
는 MoO_3가 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에 비해서 X-ray에 감지되지 않는 작은 입자(fine particles)가 쉽게 생겨남을 지적하고 있다. 또한 Fig. 3이 가리키는 것은 절대적 비교보다는 M/BM-, BM/M-series 촉매의 제조방법의 차이로 인한 각 상의 상대적인 결정상태와 입자크기의 경향을 제시하고 있다. 즉 촉매에서 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 무게비가 14%일 때는 M/BM 촉매가 BM/M에 비해서 XRD에 검출되지 않는 작은 MoO_3 입자가 많이 존재함을 가리키고, 역으로 BM/M촉매에는 상대적으로 많은 작은 입자의 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$가 생겨남을 유추할 수 있다. 또한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 무게비가 점점 증가할수록 두 종류의 촉매들이 유사성을 보이는 것도 촉매의 구조가 비슷해져서 나타나는 현상으로 추측할 수 있다. 한편으로 모든 촉매의 XRD피크에서는 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 이외의 다른 상은 발견되지 않았으므로 α-, γ-bismuth molybdate의 형성에 따른 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$와의 상호작용은 배제할 수 있었다.

촉매의 조성이 달라지는 데 따른 표면형상의 변화는 Fig. 4의 SEM사진을 통해 확실히 알 수 있다. α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 위에 MoO_3를 함침시킨 M/BM-series 촉매에서는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 표면형상이 그대로 유지된 상태에서 MoO_3가 그 위를 덮고 있는 것(decorating)을 관찰할 수 있으며 그 입자크기가 MoO_3단독으로 있을 때보다 작아서 표면적 상승에 기여했음을 알 수 있다(Fig. 4-a, b, c). 그리고 MoO_3의 담지량이 증가할수록 굵은 MoO_3단독 입자가 추가로 생겨남을 볼 수 있다(Fig. 4-d). 이와 달리 BM/M-series촉매의 표면형상은 M/BM과는 매우 따른 양상을 보였다. 담체인 MoO_3의 기본 형상은 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$상이 추가됨에 다라 담지량이 적은 0.04BM/M(Fig. 4-f)을 제외하고는 모든 그 원래 형상을 유지하지 못했으며 순수한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 형태도 나타나지 않았다(Fig. 4-g, h, i). 오히려 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 담지량이 많아질수록 둥근 원판형상이 보이지 않고 MoO_3와 유사한 긴 막대(rod-like) 모양의 표면 형상이 관찰되었다(Fig. 4-h, i). 이는 침전 과정에서 생기는 Bi$(OH)_3$가 담체인 MoO_3와 반응하여 그 위에 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$결정으로 성장하고 원래 Bi와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$를 형성하려던 Mo는 다시 작은 입자로 표면에 분산되기 때문이라 추측할 수 있다. 이는 XRD결과에서 BM/M-series촉매에서도 매우 작은 입자의 MoO_3가 존재하리라는 것과 일치하고 있다. 또한 이러한 반응(solid state reaction)으로 인하여 BM/M-series 촉매가 M/BM-series보다 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 두 상의 접촉이 더욱 긴밀해지고, 두 상이 모두 작은 입자로 존재할 가능성이 더욱 높다. 이는 SEM에서 뿐만 아니라 BET표면적이 BM/M-series촉매가 M/BM-series보다 다소 큰 것으로도 짐작할 수 있는 것이다.

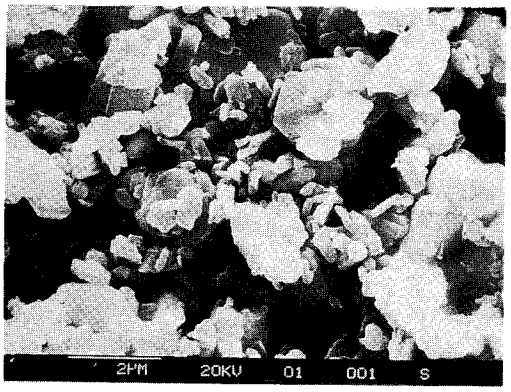
결국 $Bi_2Mo_3O_{12}$를 담체로 하여 MoO_3를 담지시킨 M/BM-series 촉매는 예상대로 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 표면에 MoO_3가 얹혀졌으나, 역으로 MoO_3를 담체로 하여 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$를 담지시키려한 BM/M-series 촉매의 경우 MoO_3가 담체의 역할을 하지못한 채 매우 불규칙한 형상을 나타내었다. 이러한 이유는 MoO_3가 이미 존재한 상태에서는 단순히 bismuth nitrate와 AHM과의 공침과정 뿐 아니라 Bi$(OH)_3$ 형태의 침전물이 소성 도중에 이미 존재해 있는 MoO_3 입자와



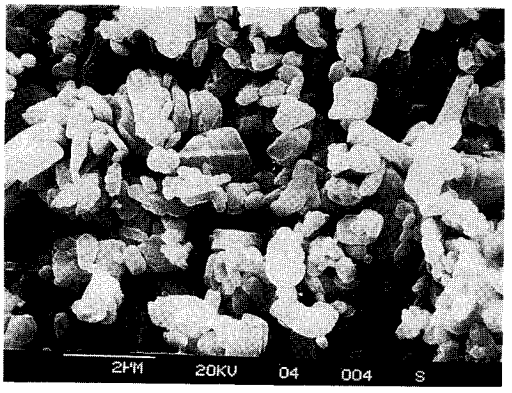
(a) BM



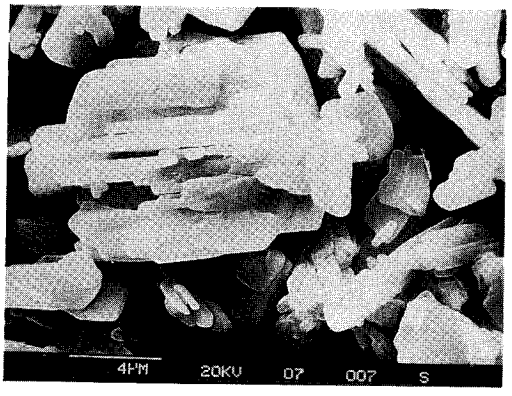
(b) 0.14M/BM



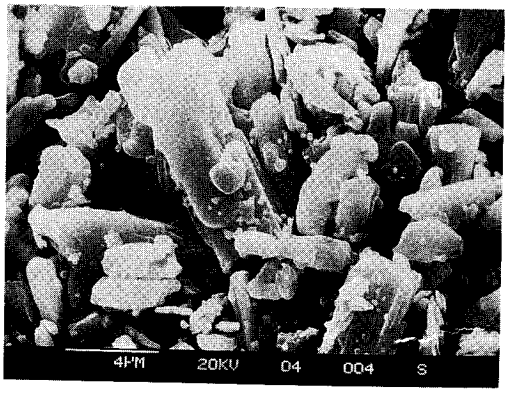
(c) 0.33M/BM



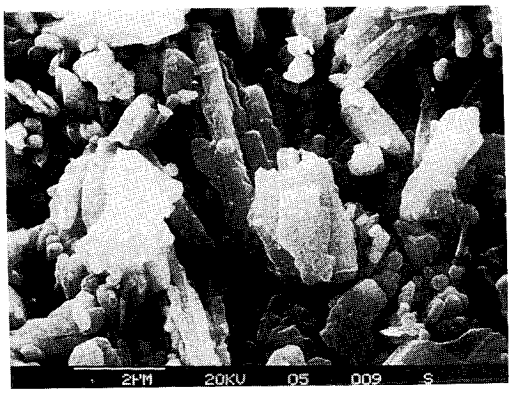
(d) 0.86M/BM



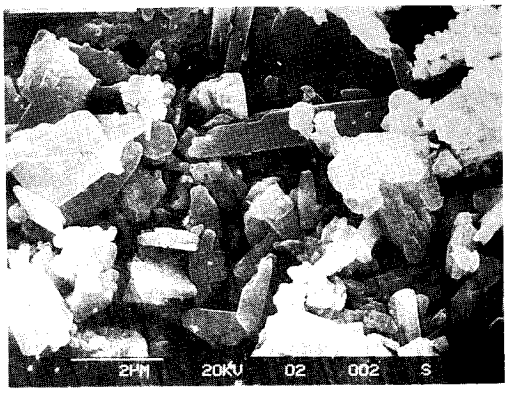
(e) M



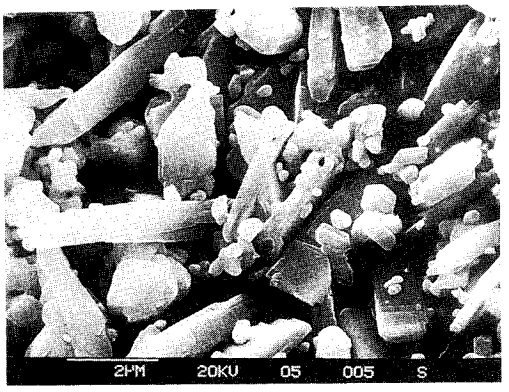
(f) 0.04BM/M



(g) 0.14BM/M



(h) 0.33BM/M



(i) 0.86BM/M

Fig. 4. Scanning electron microscopy of the catalysts.
(a)BM (b) 0.14M/BM (c) 0.33M/BM (d) 0.86M/BM
(e)M (f) 0.04BM/M (g)0.14BM/M (h)0.33BM/M (i) 0.86BM/M

α-$Bi_2Mo_3O_{12}$를 형성하여 매우 복잡한 형태의 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$와 MoO_3의 배열을 만들어내기 때문으로 여겨진다. Trifiro 등[8]은 Bi-molybdate 촉매 제조연구에서, γ-Bi_2MoO_6와 β-$BiMo_2O_9$는 MoO_3와 고온(500℃)에서 반응하여 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$로 상전이 한다고 주장하였다. 또한 Bi_2O_3와 MoO_3도 반응(solid state reaction)을 통해 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$로 전환됨을 보고하였다. 이로 미루어 BM/M-series촉매 제조시 침전과정중에 생기는 $Bi(OH)_3$가 소성 도중에 담체인 MoO_3와 반응하여 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$를 생기게 할 충분한 가능성이 있다고 보여진다.

3. 2. 프로필렌의 선택 산화반응 특성

프로필렌을 Bi-molybdate 촉매를 이용하여 산화시키면 주로 아크로레인과 CO, CO_2가 생기고 소량의 acetaldehyde, acetic acid등이 얻어진다. Fig. 5는 M/BM, BM/M-series 촉매의 반응온도와 두 상의 무게비에 따른 전환율을 나타낸 것이다. 우선 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$가 단독으로 있을 경우엔 활성이 매우 낮다는 것을 알 수 있다. M/BM-series 촉매에서는 MoO_3의 양이 14wt%일 때 모든 온도에서 최고의 반응활성을 나타낸다. 이렇듯 특정 조성에서 최고치를 보이므로 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$와 MoO_3의 상호보완작용

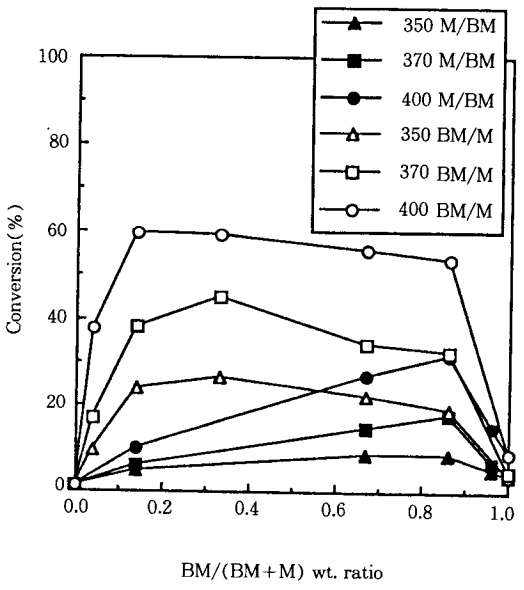


Fig. 5. Conversion of propylene as a function of α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ wt. fraction at various temperatures.

에 의해서 활성이 나옴을 추측할 수 있다. MoO_3가 14wt% 이상으로 많아짐에 따라 활성이 떨어지는 이유로는 첫째, MoO_3만의 단독 입자의 형성으로 인한 활성감소 둘째, 프로필렌의 흡착이 주로 일어난다고 보고[9]된 바가 있는 Bi^{3+}의 표면 노출의 감소를 들 수 있다.

BM/M-series 촉매에서는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 14~86wt%의 넓은 범위에서 활성이 좋은데 이는 앞서 SEM과 XRD의 결과에서 보듯이 촉매조성에 따른 구조변화와 밀접한 관련이 있다. 즉 $Bi(OH)_3$의 침전물이 담체인 MoO_3와 소성 도중에 결합하여 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$를 형성함에 따라 Bi^{3+}이 표면노출이 제한받지 않고, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$가 낮은 농도에서는 MoO_3결정 위에 매우 작은 입자의 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$가 많이 존재하고, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 양이 증가하면 담체인 MoO_3와 $Bi(OH)_3$의 반응에 의한 비교적 작은 입자의 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$상의 생성과 함께 용액 중의 MoO_3가 그 위에 추가로 분산되어 M/BM의 구조형태로 바뀌어 가면서도 두 상은 더욱 긴밀하게 접촉하는 형태로 되며, 따라서 BM/M-series 촉매의 활성이 M/BM-series 촉매보다 높게 나타나는 것으로 사료된다.

Fig. 6에는 프로필렌의 흡착과 반응이 이루어진다고 예상되는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 표면 분포와 활성을 알아보기 위하여 모든 2상 촉매에서 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$상이 순수한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 g당 표면적(결정크기)과 같다는 가정 아래 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 표면적 당 활성을 도시한 것이다. 순수한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$와 같은 입자크기와 형상을 유지한 M/BM-series 촉매의 경우 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 양이 적어짐에 따라 활성이 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 그런데 순수한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 형상을 볼 수 없는 BM/M-series 촉매는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 양이 적어질수록 급격한 활성증가를 나타내었다. 이는 BM/M-series 촉매에서는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 담지량이 적어질수록 작은 입자의 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$이 더 많은 비율로 MoO_3위에 존재하여 대부분의 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$이 MoO_3와 접촉하여 반응에 활발히 참여함을 제시하는 것으로, 이는 BM/M-series 촉매가 적은 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 담지량으로도 높은 활성을 보이는 이유를 설명해 주는 것이다.

Table 3에는 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 기계적 혼합물의 반응결과를 나타내었다. 두 상이 서로

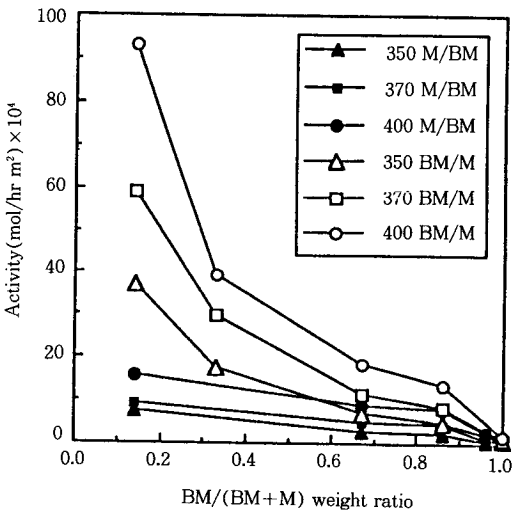


Fig. 6. Catalytic activity per α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ surface area as a function of α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ wt. fraction at various temperatures.

Table 3. Synergy Effect for the Mixture of MoO_3 and α-$BiMo_3O_{12}$ in Propylene Oxidation

	MoO_3	α-$Bi_2Mo_3O_{12}$	mechanical mixture $1/3MoO_3+2/3\alpha$-$Bi_2Mo_3O_{12}$ (experimental)	theoretical average
activity 400℃	0.17	1.95	1.65	1.36
440℃	0.20	3.90	4.95	2.68
(10^{-4}mol/m^2hr)				

영향을 미치지 않고 독립적으로 작용한다고 가정하고 계산한 평균치보다 실제 실험에서의 반응활성은 더욱 높게 나타났으며, 이러한 사실은 두 상의 접촉이 활성 증가와 관련이 있음을 보여주는 것이다. Jamal 등[10]은 MoO_3와 γ-Bi_2MoO_6 사이에서 위와 같은 synergy 효과를 보고하였고, 그 원인은 반응 도중에 새로운 상인 α-$B_2Mo_3O_{12}$가 생기기 때문이라고 주장하였다. 그러나 본 연구에서는 다른 새로운 상이 생겨날 가능성이 없는 경우이므로, MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 사이에서의 활성증가는 순수하게 두 상의 접촉으로 인한 것임을 알 수 있다.

Grasseli 등[11]은 Bi-Mo계 촉매의 프로필렌 반응경로 연구에서 Bi와 인접한 산소는 프로필렌으로부터 α-hydrogen을 떼어내는 역할을 하고 Mo에 결합된 산소는 allylic intermediate에 산소를 제공하는 역할을 한다고 주장하였다. 그러나 이는 순수한 bismuth molybdate에서의 반응 경로를 설명할 수는 있어도, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$와 MoO_3 두 상의 표면노출 및 접촉이 활성을 극적으로 증가시키는 것을 뒷받침하기에는 많은 부족함이 있다. 일반적으로 촉매의 synergy효과는 다음과 같은 가능성들 중의 하나로 설명될 수 있다. 우선 한 상(phase)위에 형성된 반응중간물질(intermediate)이 탈착하여 다른 상에 흡착한 뒤 최종 생성물로 바뀌는 경로(classical bifunctional catalysis)를 들 수 있다. 그러나 프로필렌에서 수소원자가 떼어진 allylic intermediate의 경우 표면에 너무 강하게 결합되어 있어서[12] 이러한 반응경로는 allylic oxidation에서 고려되지 않는 것이 보통이다. 다음으로 처음의 두 산화물보다 반응성이 좋은 새로운 상이 형성되었을 가능성을 생각할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 가능성을 XRD를 통해 조사하였으나 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$, MoO_3 두 상 이외에는 검출되지 않았다. 물론 XRD로 확인되지 않는 표면의 적은 양이 존재할 가능성도 있지만 γ, β-bismuth molybdate는 MoO_3가 과잉 존재시에는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$로 전화된다고 보고[9, 10]가 있으므로 이러한 새로운 상의 존재는 무시할 수 있었다.

따라서 남은 가능성은 Delmon 등[2, 3]이 주장한 접촉면을 통한 격자산소의 이동(spill-over)으로 인한 활성의 증가를 들 수 있다. 지금까지의 연구로는 프로필렌의 흡착이 이루어져 allylic intermediate가 생기는 첫 단계는 주로 Bi^{3+}와 관련이 있으므로 흡착이 이루어지는 상은 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$일 가능성이 매우 크다. 즉, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에서 흡착과 oxygen insertion이 모두 일어나고, MoO_3는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$를 환원상태에서 빨리 산화상태로 갈 수 있도록 격자산소를 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에 건네주어 redox mechanism을 활성화시켜 두 상이 공존할 때 큰 폭의 활성증가가 있는 것으로 여겨진다.

Table 4에는 대표적인 네 가지 촉매에 있어서 프로필렌의 전환율과 선택도를 나타내었다. 순수한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$와 MoO_3는 두 상이 공존하는 촉매들보다 활성이 매우 떨어지고 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$가 MoO_3보다는 특히 선택성이 월등히 나은 것으로 나타났다. MoO_3 위에 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$가 분산되어 있는 0.04BM/M와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 위에 MoO_3가 분산되어 있는 0.04M/BM 아주 구조가 다른 두 촉매의 선택성은 MoO_3보다는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 경향을 따르고 있다. 이는 프로필렌의 흡착과 산화반응은 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$상에서 대부분 일어나고 MoO_3는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에 격자산소를 공급하는 역할을 한다는 주장을 뒷받침하고 있다. 결국 synergy 효과는 선택성이 나쁜 상이 선택성이 좋은 상의 활성 증가를 유도하는 것으로 볼 수 있다. 또한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$이 대부분인 0.04M/BM과 MoO_3가 주를 이루는 0.04BM/M의 선택성이 모두 비슷한 것은 두 상의 접촉으로 인한 활성 증가분이 순수한 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 단독 입자의 활성에 비해 매우 크기 때문이며, 실제 순수 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 반응에 의한 기여도는 무시할 수 있는 양이다. 제조된 모든 촉매의 선택성은 MoO_3의 양에 관계없이 그

Table 4. Conversion and Selectivity of Reaction Products

Catalyst:	MoO_3				$Bi_2Mo_3O_{12}$				0.04BM/M				0.04M/BM			
Temp.	Selectvity(%)			Conv.	Selectvity(%)			Conv.	Selectvity(%)			Conv.	Selectvity(%)			Conv.
(℃)	Acr.	A.ald.	CO/CO_2(%)		Acr.	A.ald.	CO/CO_2(%)		Acr.	A.ald.	CO/CO_2(%)		Acr.	A.ald.	CO/CO_2(%)	
350	—	—	—	—	78.2	2.4	15.7	5.6	67.0	4.5	28.7	9.4	70.0	5.0	25.0	6.5
370	40.2	16.0	43.8	1.3	76.0	5.9	18.2	10.4	70.0	2.9	25.5	16.8	79.8	4.3	15.2	11.3
400	44.2	9.3	36.5	1.8	80.0	3.3	17.4	14.5	71.0	1.7	22.5	37.5	75.0	4.9	20.1	15.0

편차가 매우 적고 촉매에 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$와 MoO_3상이 공존할 때는 높은 전환율과 높은 온도에서도 프로필렌의 선택산화가 주로 일어나 아크로레인으로 전환됨을 확인할 수 있었다. 이로 미루어 프로필렌의 산화는 주로 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에서 일어나며 MoO_3는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에 산소를 공급해서 Bi^{3+}의 환원을 막아주는 역할을 할 것으로 사료되며 활성은 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 표면적이 클수록(입자가 작을수록) 그리고 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$입자의 산소 공급원인 MoO_3가 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$주위에 충분히 접촉하고 있을수록 커짐을 알 수 있다.

4. 결 론

Bi-molybdate 산화물 촉매를 연구하기 위하여 함침법으로 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ 위에 MoO_3를 담지시킨 M/BM-series, 침전법으로 MoO_3 위에 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$을 담지시킨 BM/M-series 촉매를 제조하여 그 조성비에 따른 촉매의 구조변화와 프로필렌의 선택산화 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) M/BM-series 촉매에서는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$가 담지된 MoO_3의 결정성장을 저해하여 담체인 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 형상이 유지된 상태에서 작은 입자의 MoO_3가 생성되었고, BM/M-series 촉매에서는 $Bi(OH)_3$가 담체인 MoO_3와 반응하여 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$를 형성하여 기본 형상이 유지되지 못하고 조성에 따라 분산도나 구조가 다른 매우 복잡한 2상의 배열이 생겨났다.

(2) α-$Bi_2Mo_3O_{12}$와 MoO_3 사이에서는 synergy 효과가 발견되었고 두 상의 접촉이 활성 증가의 원인이 됨을 알았으며, α-$Bi_2Mo_3O_{12}$상에서는 프로필렌의 흡착과 산화반응이 일어나고 MoO_3는 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$에 격자산소를 건네 주어 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$의 활성을 증가시키는 것으로 추정되었다.

(3) 순수한 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$는 활성이 낮았고, 과잉이 MoO_3가 14wt% 첨가되었을 때 촉매 제조방법에 관계없이 매우 활성증가가 있었다.

(4) BM/M-series 촉매는 M/BM-series 촉매보다 모든 조성과 온도에서 활성이 뛰어났으며, 이는 소성 도중에 $Bi(OH)_3$가 MoO_3와 반응하여 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$가 생성됨으로써 두 상의 접촉이 더욱 긴밀해지고 작은 입자의 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$나 MoO_3가 존재하기 때문이었다. 또한 MoO_3와 α-$Bi_2Mo_3O_{12}$두 상이 공존할 때에는 조성비에 큰 영향을 받지 않고 주로 프로필렌이 아크로레인으로 전환됨을 알았다.

참 고 문 헌

1. D. J. Hucknall, "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic Press, New York, p.23(1974).
2. L. T. Weng, P. Ruiz and B. Delmon, *J. Mol. Catal.*, **52**, 349(1989).
3. L. T. Weng, P. Ruiz and B. Delmon, *J. Mol. Catal.*, **61**, 99(1990).
4. U. Ozcan and G. L. Schrader, *J. Catal.*, **95**, 120(1985).
5. U. Ozcan and G. L. Schrader, *J. Catal.*, **95**, 137(1985).
6. D. Carson, G. Coudurier, M. Forissier and J. C. Verdine: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, **79**, 1921(1983).
7. B. Grzybowska and A. Mazakiewicz, *Bulll. Acad. Pol. Sci, Ser. Sci. Chem.*, **27**, 149 (1979).
8. F. Trifiro, H. Hoser and R. D. Scarle, *J. Catal.*, **25**, 12(1972).
9. J. Haber, M. Sochacka, B. Grzybowska

and A. Golzbiewski, *J. Mol, Catal.*, **1**, 35 (1975).
10. M. El Jamal, M. Forisser and G. Coudurier, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **37**, 349(1985).
11. R. K. Gasselli, *Appl. Catal.*, **15**, 127(1985).
12. J. Haber and M. Witko, *J. Pure. Appl. Chem.*, **50**, 923(1978).