

총설(Review)

## 불균일계 촉매를 통한 프로판 고부가화

윤지선, 서동진, 박태진, 조영상, 서영웅\*

한국과학기술연구원 청정에너지연구센터  
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

(2008년 4월 17일 접수; 2008년 5월 31일 채택)

### Value-added Chemicals Derived from Propane Using Heterogeneous Catalysts

Ji Sun Yoon, Dong Jin Suh, Tae-Jin Park, Young-Sang Cho, and Young-Woong Suh\*

Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST)  
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received for review April 17, 2008; Revision accepted May 31, 2008)

#### 요 약

본고에서는 산업적으로 효용가치가 막대함에도 불구하고 아직까지 에너지원으로만 사용되고 있는 프로판을 불균일계 촉매를 사용하여 고부가화시키는 방안에 대하여 다루고자 한다. 특히 프로판으로부터 생산 가능하면서도 경제적 가치가 뛰어난 물질이라고 판단되는 프로필렌 및 아크릴로니트릴을 중심으로 서술하였다. 프로필렌의 경우 지금까지 프로판 탈수소화반응을 통하여 제조 가능하였으나 열역학적인 한계를 극복하기 위하여 산소, 이산화탄소 등의 산화제를 이용하는 산화적 탈수소화반응에 대한 현황을 논하였다. 한편 암모니아첨가 산화반응을 통하여 제조할 수 있는 아크릴로니트릴은 지금까지 출발물질로서 프로필렌을 사용하였으나 저렴한 가격에 공급이 가능한 프로판을 원료로 사용하는 경우 경제적 가치가 뛰어나다. 최근 프로판의 암모니아첨가 산화반응에 성능이 우수한 MoVTenBO<sub>x</sub> 촉매가 개발되었지만 그에 대한 추가 연구가 필요한 실정이다. 상기 반응들에 있어서 최대의 관건은 성능이 우수한 불균일계 촉매를 개발하는 것으로서, 촉매 개발 시 파일럿 규모 이상의 공정에 적용시킬 수 있을 것으로 전망한다.

**주제어** : 프로판, 촉매, 프로필렌, 산화적 탈수소화반응, 아크릴로니트릴, 암모니아첨가 산화반응

**Abstract** : In this review we discussed the effective ways to catalytically derive value-added chemicals from propane which has been utilized only as an energy source so far. Among various propane-derived products, the most valuable chemicals such as propylene and acrylonitrile were mainly focused herein. Propylene could be manufactured through oxidative dehydrogenation of propane using O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, etc. as an oxidant for the purpose of overcoming thermodynamic limitations of propane dehydrogenation. On the other hand, propane ammoxidation would be an alternative to propylene ammoxidation for producing acrylonitrile since propane is much cheaper than propylene as a starting material. Although effective MoVTenBO<sub>x</sub> catalysts have been developed for propane ammoxidation in recent years, more detailed studies should be thoroughly performed. In carrying out both oxidative dehydrogenation and ammoxidation of propane for a long period, the most critical issue is definitely considered to find out the most active and selective catalysts, which makes it possible to commercialize both reactions into economically viable processes.

**Key words** : Propane, Catalyst, Propylene, Oxidative dehydrogenation, Acrylonitrile, Ammoxidation

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ywsuh@kist.re.kr

### 1. 서 론

액화 천연가스 또는 정유가스로부터 얻어지는 프로판은 아스팔트 물질로부터 유효유 베이스원료를 분리하는 용매로 사용되거나 천연가스를 액화시키는 냉매 및 천연가스로부터 탄화수소를 회수하는 매체로 활용되고 있다. 하지만 아직까지 프로판을 원료로 직접 사용하여 제조되는 화학제품은 거의 없는 실정이다. 화학구조적인 측면에서 볼 때, 메탄과 에탄에 비하여 2개의 이차수소를 가지는 프로판이 반응성에 있어서 보다 크다고 할 수 있으나, 일반적으로 촉매가 존재하지 않을 때 프로판으로부터 원하는 생성물을 선택적으로 제조하기는 매우 어렵다. 프로판의 접촉탈수소화반응에 의하여 제조 가능한 프로필렌을 예로 들면, 540 내지 680°C의 반응온도 및 5 내지 20 기압의 반응압력의 운전조건에서 귀금속촉매를 사용하여 프로필렌의 선택도를 95%까지 향상시킬 수 있으나, 촉매가 존재하지 않는 경우 다양한 열분해 산물이 생성되어 매우 복잡한 분리공정을 요구한다[1]. 이에 Figure 1에서 보는 것처럼, 프로판은 주로 에너지원으로 국한하여 사용하고 있어 프로판을 효율적으로 전환하는 촉매기술의 개발이 필요하다.

프로판의 고부가가치를 위해서는 기존 정유공정과의 경제성 비교가 필수적이다. 대표적인 예로 NCC (naphtha catalytic cracking), FCC (fluid catalytic cracking) 등의 공정에 의하여 생산되는 프로필렌을 들 수 있다. 즉, 이들 공정보다 경제적 채산성이 보다 우수한 프로판 활용 프로필렌 생산 공정이 개발되어야 한다. 이를 위해서는 분리 및 재생공정의 원가를 고려하여 전환율은 최대한 높으면서도 프로필렌 선택도는 최소 95% 이상이 되도록 촉매를 개발하고 반응기를 설계해야 할 것이다. 이 때 필수적으로 프로필렌보다 프로판의 가격이 저렴해야 할 것이다.

특히 경량의 알칸을 원료로 하는 반응들을 위해서는 촉매특성과 반응기디자인을 연계하여 상호 보완하는 공정설계는 매우 중요하다. 다시 말하면, 반응속도를 높이면서 동시에 원하는 생성물의 선택도를 높일 수 있는 촉매를 개발함으로써 화학적으

로 안정한 알칸을 활성화시키면서 동시에 완전 산화물이 아닌 목표 생성물을 제조할 수 있는 공정개발이 필요하다. 본고에서는 프로판을 주원료로 사용하여 화학산업에서 매우 중요한 중간체인 프로필렌과 아크릴로니트릴을 생산하는 주요 반응 및 반응경로, 그리고 그에 사용되는 촉매들을 살펴보고자 한다.

### 2. 프로판 고부가가치화

#### 2.1. Propane-to-Propylene Conversion

프로필렌은 에틸렌과 함께 국가별 석유화학산업의 역량을 비교하는 척도로 이용되는 가장 기초적인 물질로서, 화학구조 면에서 알릴(allyl)기와 메틸기를 동시에 가지고 있어 다양한 유도체로의 전환이 가능하다. 산업적으로 중요한 프로필렌 유도체로는 polypropylene, propylene oxide, oxo alcohol, cumene, methyl methacrylate, isopropyl alcohol, acrylonitrile, acrolein, acrylic acid 등이 있는데(Figure 2), 이 중에서 폴리프로필렌의 생산을 위하여 세계 프로필렌 총생산량(원료용 제외)의 64% 정도가 사용되고 있다[3].

지금까지 대부분의 프로필렌은 나프타의 수증기 분해공정과 FCC, RFCC (residual fluid catalytic cracking) 등의 접촉분해공정에 의하여 생산하고 있으나, 최근 높은 원가경쟁력을 가지는 천연가스를 원료로 하는 공정에 세계 석유화학업계의 설비투자가 집중되면서 프로필렌 공급에 제한이 따를 것으로 예상된다. 이에 새로운 프로필렌 생산기술이 요구되고 있으며, 최근 메탄올을 이용한 MTP(methanol-to-propylene)공정, 에틸렌 전환기술인 metathesis공정, 프로판 탈수소화(propene dehydrogenation; PDH)공정, C4-C8 올레핀전환공정 등이 활발하게 연구되고 있다. 이 중 PDH 및 methathesis 공정은 프로필렌의 단독 생산기술로서 2010년까지 건설되는 신규 프로필렌 생산능력 중 약 41%를 차지할 것으로 예상하고 있다. 한편 프로판 탈수소화반응의 열역학적인 한계를 극복하기 위하여 산소를 비롯한 산화제를 도입하는 프로판 산화적 탈수소화반응

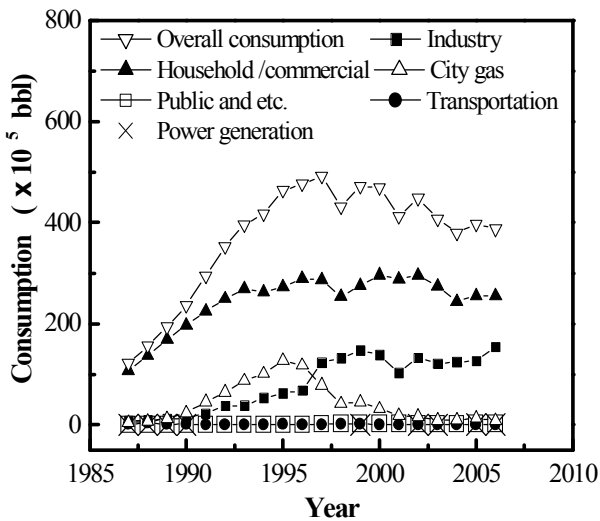


Figure 1. The propane consumption capacity in Korea[2].

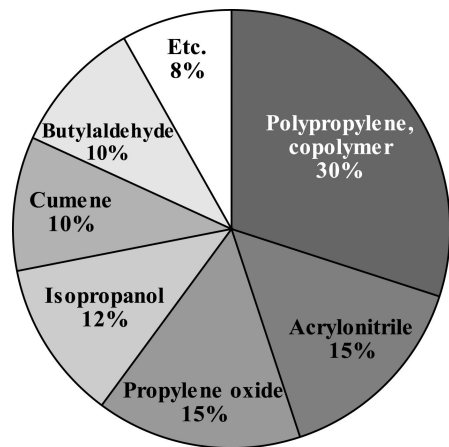


Figure 2. Types of propylene derivatives[3].

에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

2.1.1. 프로판 탈수소화반응[1,3-6]

수소화반응과 탈수소화반응은 화학공정에서 광범위하게 쓰이고 있는 주요 반응으로서, 최근 새로운 친환경 에너지생산기술에 대한 개발 수요가 증가함에 따라 그 활용폭이 점차 확대되고 있다. 이와 같은 수소화/탈수소화반응은 성능 및 수명이 우수한 촉매를 설계하고 개발하는 것이 최대 관건이다. 프로판 탈수소화반응은 흡열반응이며 일반적인 반응온도는 500~650°C인데, 이처럼 높은 온도에서는 공급열에 의하여 프로판의 분해(cracking)가 주로 발생하며, propadiene, acetylene 화합물 등의 부산물이 생성된다. 또 하나의 부산물인 코크(coke)의 경우 촉매의 비활성화를 일으켜 탈수소화반응의 선택도를 감소시키는데, 이를 해결하기 위하여 수소에 의한 촉매의 재생공정이 탈수소화공정에 동반되어야만 한다. Figure 3에서는 프로판의 산화반응에 의하여 일어날 수 있는 반응 경로를 생성물에 초점을 맞추어 도시하였다. 여기에서 실선의 화살표로 표시된 경로들이 주요 반응 경로인데, 이는 활성화에너지의 크기 면에서 우위에 있기 때문에 생성되는 것이다. 최종적으로 프로필렌이 프로판의 부분산화반응에 의하여 생성되는 주생성물임을 알 수 있다.

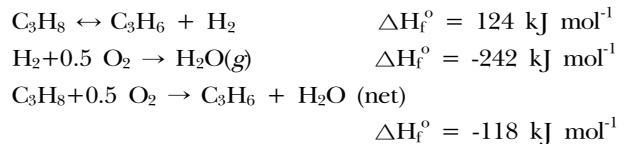
프로판 탈수소화반응은 반응 중간에 생성되는 수소에 의하여 가역반응이 형성된다. 이는 열역학적 평형상태에 의한 프로판 전환율의 향상에 있어서 제한을 가질 수밖에 없다. 그러므로 프로판의 전환율을 높이기 위해서는 활성화에너지 이상의 에너지가 필요한데, 그 방법으로 두 가지를 제안할 수 있다. 첫째는 일정 압력 하에서 반응온도를 증가시키는 방법이고, 두 번째는 일정 온도 하에서 반응압력을 증가시키는 방법이다. 하지만 이러한 방법으로 평형전환율을 증가시키는 것은 상당히 많은 양의 에너지 소모가 따르므로 활성화에너지를 현저히 낮추게 함으로써 전환율을 증가시킬 수 있는 촉매 개발과 이에 상응하는 공정 변수의 개발이 반드시 필요하다.

2.1.2. 프로판 산화적 탈수소화반응[3-5,7]

앞 절에서 서술했듯이 프로판 탈수소화반응은 열역학적인 제약을 많이 받기 때문에 이를 극복하기 위하여 다양한 방법들이 시도되고 있다. 그 중의 한 가지 방법이 산화제(oxidant)를 이용한 프로판의 산화적 탈수소화반응(oxidative dehydrogenation of propane; ODHP)인데, 이 반응은 프로판 탈수소화반응과는 달리 발열반응이어서 낮은 온도에서 반응을 진행시킬 수 있으므로 보다 적은 에너지를 사용할 수 있어 에너지절약공정을 가능하게 한다. 다시 말하면, 산화제를 이용하여 반응 도중 생성되는 수소를 태워 반응에 필요한 열을 공급하기 때문에 반응 온도를 낮출 수 있다. 더불어 탈수소화 반응에 산화제를 첨가함으로써 코크 생성을 방지할 수 있으며, 동시에 이미 촉매에 침적된 코크를 제거할 수 있어 촉매의 활성을 오랜 시간 동안 유지할 수 있는 장점이 있다. 현재까지 주로 사용되는 산화제로는 산소, 할로젠, 황화합물, 이산화탄소, 수증기 등이 있다.

(1) 산화제[1,4,5,7]

가장 많이 사용되는 산화제인 산소는 가장 강력하면서도 높은 활성을 가지며 가격이 저렴하면서도 산소 자체의 환경적 유해성이 없기 때문에 산업적 측면을 고려할 때 가장 선호되고 있다.



하지만 산소의 반응 참여에 의하여 프로필렌 이외에도 부분산화 또는 완전 산화에 의하여 생성되는 알데히드, 산, CO<sub>x</sub> 등의 부산물이 생성되어 프로필렌 선택도를 감소시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 열점(hot spot) 형성으로 인하여 폭발 우려가 있어 산소를 산화제로 사용 시 주의를 요하기도 한다. 이러한 문제를 해결하는 방안으로 금속산화물을 산소전달매체(oxygen transfer

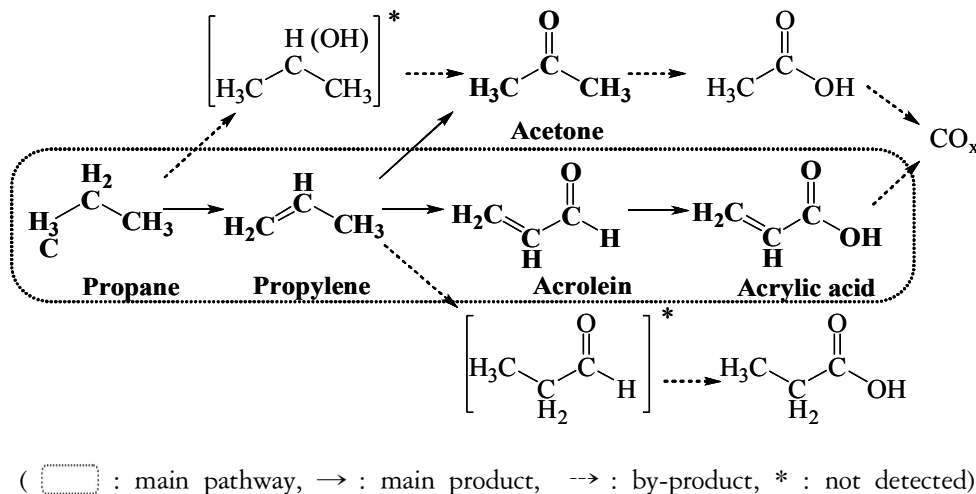
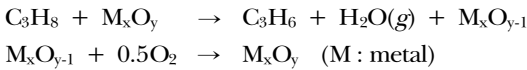


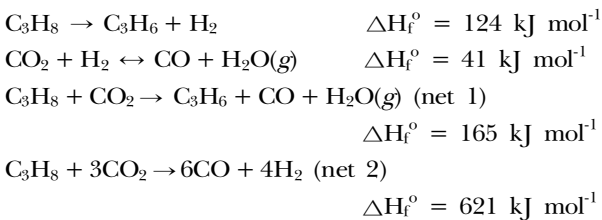
Figure 3. The proposed reaction pathways for propane oxidation[8,9].

agent)로 사용할 수 있다. 즉, 프로판과 금속산화물이 먼저 접촉함으로써 금속산화물이 부분적으로 환원이 되면서 ODHP반응을 유도하고 산소에 의하여 다시 원래의 금속산화물로 전환되는 것이다.



다음으로 수증기의 경우 산화제는 아니지만, 생성물의 선택도를 증가시키고 촉매를 산화 상태로 안정하게 유지할 수 있어 산화제로서의 역할이 가능하지만 운전비용이 높다는 단점을 가지고 있다. 또한 황화합물, 할로젠, 아산화질소등을 산화제로 사용할 수 있지만 환경적인 문제를 야기할 수 있고, 산소에 비하여 산화력이 강력하지 않아 생성물의 선택도 및 수율을 향상시키기엔 부족하다고 알려져 있다.

그리고 산소나 수증기보다 약한 산화력을 지니지만 실제 산화/환원 공정에 있어서 매우 유용하게 활용될 수 있는 이산화탄소를 들 수 있다. 이산화탄소를 프로판 탈수소화반응에 산화제로 사용하는 경우, 프로필렌에 대한 선택도를 높게 유지하면서 반응속도 향상, 선택도 향상, 열역학적 평형조건 개선, 완전산화반응 억제 등의 다양한 장점들을 가진다고 보고된 바 있지만, 코크가 발생할 수 있고, 열역학적으로 흡열반응이라는 가장 큰 단점을 가지고 있기 때문에 현재까지 실제 공정에서 이산화탄소를 산화제로 적용한 경우는 거의 없으며 단순 기초연구에 머물고 있는 실정이다. 이산화탄소를 산화제로 사용하였을 때의 ODHP반응경로는 다음과 같다.



(2) ODHP반응 메커니즘[5,7,10]

산소에 의한 산화반응이 진행되기 위해서는 전하이동을 수반하는 화학흡착 과정을 거쳐 산소가 활성화되어야 한다. 산소는 금속산화물의 표면에  $O_2^-$  (superoxide),  $O^-$  (oxide),  $O_2^{2-}$  (peroxide),  $O^{2-}$  (oxide ion) 등 여러 상태의 활성종으로 존재하는데, 그 종류에 따라 프로판 부분산화반응의 선택성이 달라진다. 산소가 이온이나 라디칼로 흡착되는 산화물에서는 산소 활성종의 반응성이 높아서 프로판이 강하게 반응하므로, 완전산화반응이 진행되어 이산화탄소와 물이 생성된다. 한편,  $O^{2-}$  형태의 격자 산소는 전자밀도가 높기 때문에 친핵체의 특징을 가져 산화반응에 우수한 활성도를 보이는 반면에  $O_2^-$  나  $O^-$  형태의 산소 활성종은  $O^{2-}$  형태에 비해 전자밀도가 낮기 때문에 친전자성이 강해서 완전산화반응을 유도한다. 일반적으로 산소 분자가 분자이온 상태로 흡착되려면 금속산화물로부터 전자를 한 개 받아야 하고, 격자산소 상태로 흡착되려면 전자를 두 개 받아 환원

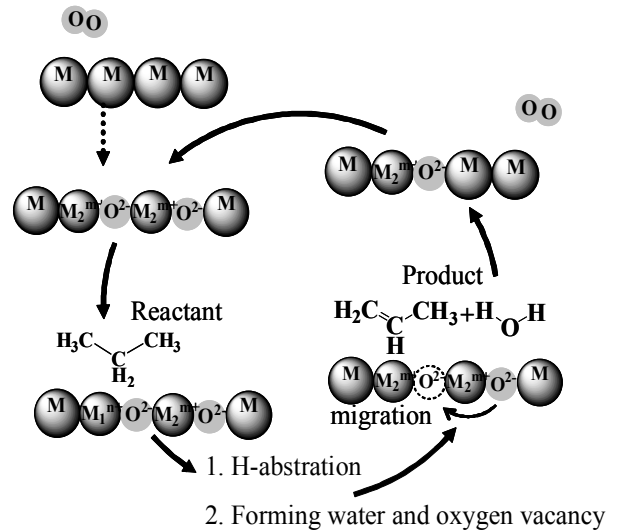


Figure 4. A schematic diagram on the Mars van Krevelen mechanism for ODHP[6].

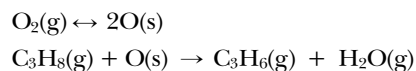
되어야 한다. 즉, 금속산화물이 흡착된 산소에 전자를 줄 수 있어야 산소가 활성화되므로, 흡착된 산소에 제공할 수 있는 자유전자의 농도는 반응활성과 밀접한 관련이 있다. 한편, 산화반응이 종료되어 생성물이 탈착하려면 금속산화물에 전자를 돌려주어야 한다. 따라서 금속산화물의 전자적 성질을 나타내는 전기전도도 또한 촉매활성에 영향을 미친다.

ODHP반응의 경로를 redox mechanism의 입장에서 설명하고 있는 Mars van Krevelen mechanism의 관점에서 살펴보면 (Figure 4), 먼저 프로판 분자가 촉매 표면에 물리적으로 흡착한 후 알킬기의  $\alpha$ -hydrogen이 떨어져 나가면서 알킬기를 만들고 촉매 표면의 격자 산소에 의하여 산화가 일어나면서 프로필렌이 형성된 후, 부산물인 물과 함께 촉매 표면에서 탈착한다. 또한 주입되는 기상의 산화제는 비어있는 격자 산소 자리를 채우면서 촉매 활성점을 재생시키는 재생 과정을 거치게 된다. 이 때 반응 도중 생성되는 촉매 표면의 알킬기는 알콕사이드를 형성할 수 있으며, 나아가 알데히드와 카복실레이트,  $CO_x$  등으로 산화될 수 있다. 여기서 부분산화반응의 활성과 선택성을 함께 고려해 볼 때, 금속-산소 결합이 너무 약하거나 또는 너무 강한 촉매는 ODHP반응에 적절하지 않다.

(3) ODHP반응의 반응속도 모델[7]

산화제로 산소를 사용한 ODHP반응을 기준으로 여러 가지 반응속도모델을 검토하면 다음과 같다.

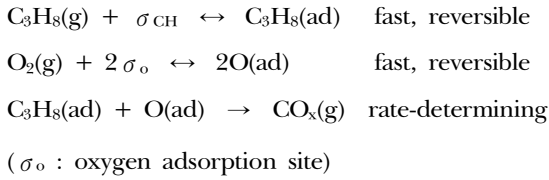
가. Eley-Rideal(ER) Model



$$r(C_3H_8) = \frac{k' P(O_2)P(C_3H_8)}{1 + K(O)P(O_2) + K(C_3H_8)P(C_3H_8)}$$

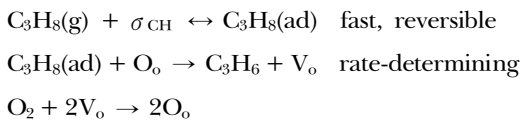
(s : surface, P(X) : partial pressure, k' : rate constant, K(O) and K(C) : equilibrium constants of the adsorption of O<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

나. Langmuir-Hinshelwood(LH) Model



$$r(CO_2) = \frac{k(CO_2)P(C_3H_8)P(O_2)^{0.5}}{1+K(C_3H_8)P(C_3H_8)}$$

다. Mars van Krevelen(MK) Model



( $\sigma_{CH}$  : hydrocarbon adsorption site, O<sub>o</sub> : lattice oxygen, V<sub>o</sub> : lattice oxygen vacancy)

$$r(C_3H_8) = \frac{k(C_3H_8)P(C_3H_8)}{1+K(C_3H_8)P(C_3H_8)}$$

MK 모델에서는 먼저 프로판에 의하여 촉매 표면이 환원된 후, 기체 상태의 산소에 의하여 재산화되는 반응 경로를 제시하였다(Figure 4). 이 때, 촉매 표면의 격자 산소가 반응에 참여하게 되는데 이 격자 산소의 친핵성에 의하여 프로판이 프로필렌으로 전환된다. 이 단계의 반응속도가 가장 느려 속도결정단계가 된다.

라. Power Law Model

본 모델은 프로판 분자가 격자산소에 흡착한 후, 하나의 C-H 결합이 깨지면서 프로필렌을 형성하고 그 과정에서 생성된 OH기들이 추가적으로 반응하며 물을 형성하고 난 후, 다시 격자산소로 돌아가는 과정을 반복한다[11].

(4) ODHP반응에 대한 촉매

ODHP반응은 발열반응( $\Delta H^\circ(420^\circ C) = -116.7 \text{ kJ/mol}$ )이며, 비가역반응( $\Delta G^\circ(420^\circ C) = -176.1 \text{ kJ/mol}$ )이다. 그러나 이 반응은 열역학적으로 가장 안정한 생성물인 CO<sub>x</sub>의 생성이 가장 유리하기 때문에 프로필렌으로의 선택적 산화 과정에는 제약이 따른다. 지금까지 보고된 문헌들에 의하면 바나듐이 포함된 금속산화물 촉매들이 ODHP반응에 가장 많이 적용되었다. 일반적으로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매는 대부분의 알칸 산화반응에 활성이 우수한 것으로 알려져 있지만, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매는 비교적 낮은 프로필렌 선택도(< 40%) 및 수율(8~9%)을 보이면서도 저온에서 활성을 가지는 특징이 있다고 알려져 있다. 이에 MgO 나 다른 알칼리토금속 산화물을 첨가하여 프로필렌의 선택도를 향상시키는 연구가 보고되고 있다.

특히, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 tetrahedral, octahedral, square pyramidal 등의 다양한 기하학적 구조로 존재하며, 주변 환경과 담지량에 따라 서로 다른 구조를 가지는 것으로 알려져 있다(Figure 5). 즉, VO<sub>x</sub>종이 hydrous condition 하에 존재할 때, Figure 5의 (B) 및 (C)의 구조를 가지며[12,13], 수분이 존재하지 않는 환경 하에서는 탈수현상이 발생하여 Figure 5의 (A)와 같은 구조를 띄거나 (D)와 같은 octahedral polyvanadate 종의 구조를 띄게 된다[14-16]. 또한 산성 지지체 위에서는 주로 Figure 5의 (E)와 같은 isolated VO<sub>4</sub> 형태로 존재한다[17,18]. 뿐만 아니라, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지량이 20 wt% 미만으로 낮을 때에는 tetrahedral 구조로 존재하지만 그 보다 담지량이 높을 경우 octahedral 구조로 존재한다. 이는 바나듐의 밀도가 증가하면서 고집적화하려는 경향을 가지기 때문이다. 한편 지지체의 종류 및 산-염기 특성 또한 바나디아의 결정상을 결정하는 주요 인자가 될 수 있다. 실제로 염기성 지지체 및 산성 지지체는 각각 2차원 및 3차원 평면구조의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(vanadium pentoxide)를 유도한다. Lemonidou 등[27]은 서로 다른 지지체에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 담지시켜 촉매를 제조하고 ODHP반응에 대한 성능을 평가하였다. 그 결과, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 활성이 가장 우수하였으며 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 프로필렌에 대한 선택도가 가장 우수하다고 보고하였다. 그 외 많은 문헌들에서도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계열의 촉매가 프로필렌의 선택도(60~75%)가 우수하다고 발표하였다[19]. 바나디아 계열의 촉매에서 ODHP반응의 경로를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 ODHP반응에 있어서 프로필렌이 1차 생성물이고 CO<sub>x</sub>는 프로판과 프로필렌의 연소에 의하여 생성되는 부산물이다. 바나디아 계열의 촉매 이외에도 Fe-ZSM-5, Fe-Al-

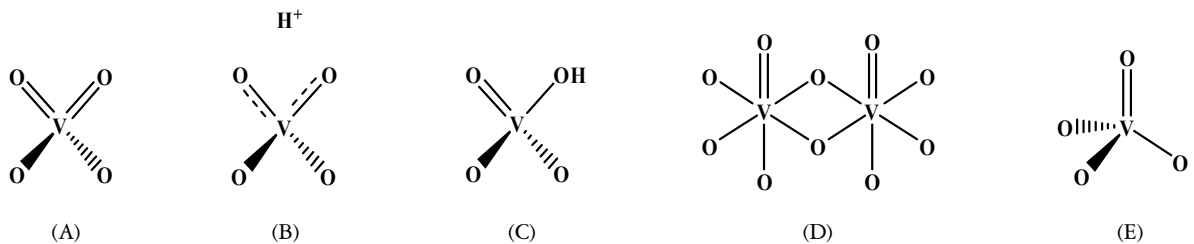


Figure 5. Possible structures of VO<sub>x</sub> species present in the monolayer phase[20].

Table 1. Catalytic performance for ODHP reported in the literature

Temp. (°C)	Catalyst	Conv. <sup>1</sup> (%)	Selec. <sup>2</sup> (%)	Ref.	Temp. (°C)	Catalyst	Conv. <sup>1</sup> (%)	Selec. <sup>2</sup> (%)	Ref.
650	V-MCM-41	30.9	45.7	[30]	550	MoO <sub>3</sub> /K-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	61	50	[40]
	Mg/Dy/Li/Cl/O	59.8	45.7	[31]	530	Ce/O/F	42	81	[7,26]
	Mg/Dy/Li/Cl/O (C <sub>3</sub> =+C <sub>2</sub> =)	60	79	[31]	520	V/sepiolite	12	55	[7,26]
630	Mg <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	8	60	[7,26]	510	V/silicalite	42	66	[7,26]
600	V-SBA-15	41.7	57	[32]		B/P/O	12	62	[7,26]
	Mn/Mo/O	20	50	[33]		V/Mg/Ga/Mo/O	15.7	57.4	[41]
	Mo/Mg/Al/O (from HT)	30	8	[34]		V/Mg/Ga/O	16.5	51	[41]
580	VAPO5	32	53	[7,26]	500	V/Mg/O	24	57.5	[42]
570	V/O	22	18	[7,26]		V/Sb/O	34	13	[43]
	V/Mg/O	62	35	[7,26]		V-HMS	30	45	[44]
550	Ni/Mo/O	20	63	[7,26]		SmVO <sub>4</sub>	33.8	27.6	[45]
	V-MCM-41	14.8	60.9	[35]		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	33	50	[46]
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	30	50	[30]	470	Sn/P/Sb/O	41	67	[7,26]
	V/Nb/O	19.4	47.4	[36]		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	20	[47]
	4.2V-MCF	40.8	68.5	[37]	450	V/Mg/O	33	25	[47]
	4.5V-MCF	24.2	55.3	[37]		SmVO <sub>4</sub>	23	37	[48]
	V-SBA-15	26.2	65.4	[37]		V/Nd/O	8	42	[7,26]
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	12.7	57.1	[37]	400	V/Ti/O	41	20	[7,26]
	MoO <sub>3</sub> /SmVO <sub>4</sub>	35.2	37.3	[38]		V/Al/O	25	38	[7,26]
	MoO <sub>3</sub> (Cl)-SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	58	43	[39]	390	V/Nb/O	8	12	[7,26]
				370	La/P/O	22	22	[7,26]	

<sup>1</sup> Conversion of propane.  
<sup>2</sup> Selectivity to acrylonitrile.

MFI, Fe-Ga-MFI 등의 제올라이트 촉매 및 산화제로서 N<sub>2</sub>O를 사용하고 500~550°C의 온도에서 프로필렌의 수율이 22~25% 이라는 보고가 있다[19,21,22,88]. 또한 600°C에서 CO<sub>2</sub> 존재 하에 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계열의 촉매를 사용하였을 때, 프로판 전환율 및 프로필렌 선택도가 각각 20~30% 및 90% 이상이라는 보고도 있으며[23], CoMoO<sub>x</sub>, MgMoO<sub>x</sub> 등의 촉매는 450~480°C에서

산소를 산화제로 사용하여 약 20%의 프로판 전환율과 60%의 프로필렌 선택도를 가진다는 결과 또한 발표되었다[24,25]. 이외에도 많은 촉매들이 ODHP반응의 연구 대상이 되었다. 그 대표적인 촉매들의 성능(전환율 및 선택도)을 Figure 7과 Table 1에 나타내었다.

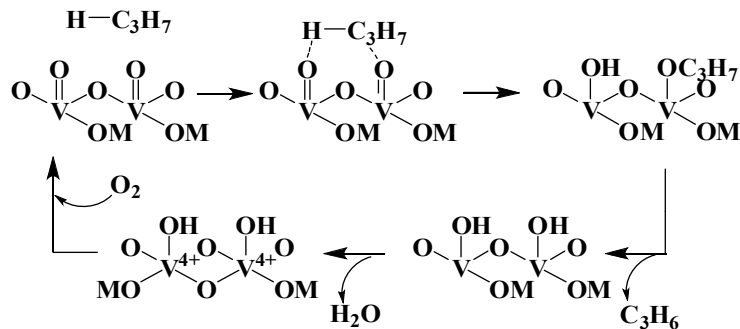


Figure 6. The mechanism of propane activation over VO<sub>x</sub>-based catalysts[20].

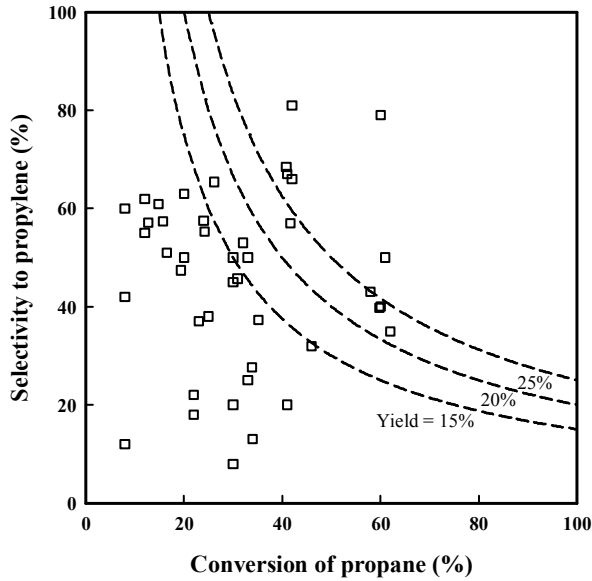


Figure 7. Catalytic activities obtained over various catalysts for ODHP[26,28,29].

(5) ODHP반응의 문제점들[7,26]

경량의 알칸을 반응원료로 직접 사용하여 고부가가치 화합물을 생성하는 반응은 경제성 및 학술적인 연구 측면에서 있어서 지속적인 관심의 대상이 되어왔다. 수십 년 동안 다양한 촉매들이 보고되었지만, 최종 산물의 수율이 낮을 뿐 아니라 ODHP반응 공정에 대한 관심도가 낮아서 아직까지 그 결과는 미미한 수준이다. 이외에도 ODHP반응은 프로판의 완전산화에 의하여 생성되는  $\text{CO}_x$ 의 제거가 어려우며, 반응열의 제거 및 반응혼합물의 인화성 등의 측면에서 문제점을 내재하고 있다.

이에 ODHP반응에 대한 연구계 및 산업계의 관심을 유도하기 위해서는 프로판 분자에서 C-H 결합을 끊어 활성화시키는

촉매의 개발이 선결되어야만 한다. 즉, 활성 및 선택도 면에서 탁월한 촉매를 개발하는 것은 프로판을 비롯한 경량의 알칸으로부터 점차 수요가 증가하는 알켄을 생산할 수 있을 뿐만 아니라 명확한 수요처를 필요로 하는 알칸의 활용도를 높일 수 있는 대안으로 활용될 수 있을 것이다.

## 2.2. Propane-to-Acrylonitrile Conversion

아크릴로니트릴은 주로 아크릴 섬유, 고분자 수지(ABS 및 SAN), 탄성체 제조 등에 사용된다[3,10]. 주요 제조반응은 프로필렌 또는 프로판의 암모니아첨가 산화반응(ammoxidation)으로서, 프로필렌 또는 프로판의 메틸기를 니트릴(nitrile)기로 치환하여 아크릴로니트릴을 생성하는 반응이다. 지금까지는 공정의 경제성 면에서 프로판보다는 프로필렌을 원료로 선호하였지만, 프로판을 원료로 직접 사용할 수 있다면 원가절감이 가능하여 상당한 경제적 이익을 가져올 수 있을 것이다. 이에 프로판의 C-H 결합의 활성화를 제외하고는 동일한 반응 경로를 거치는 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응을 프로판의 암모니아첨가 산화반응에 앞서 살펴보고자 한다.

### 2.2.1. 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응[3,10]

발열반응인 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응은 반응열을 제거하며 반응기 온도를 일정하게 유지시켜야 한다. 또한 프로필렌으로부터 아크릴로니트릴을 생성하는 반응은 1차 반응이지만, 아세트니트릴 및 hydrogen cyanide 등의 부산물이 생성되는 반응의 차수는 더 높아 반응기의 압력을 낮게 유지하여 아크릴로니트릴의 선택도를 증가시킨다. 이 반응을 위하여 주로 사용되는 촉매는 Bi-Mo 계열의 촉매로서, 프로필렌의 전환율은 약 95%이면서 아크릴로니트릴의 선택도는 80% 이상을 보인다. 이 때, 반응 온도는  $420^\circ\text{C}$  이상이어야 하는데, 그 이유는 암모니아가 촉매 표면에 강하게 흡착하여 활성점을 선점하여 프로필렌의 화학흡착을 방해하기 때문이다. 반응온도가  $420^\circ\text{C}$  이상일 경우, 프로필렌의  $\alpha$ -hydrogen이 추출되면서 형성되는

Table 2. Heat of reactions related to propylene ammoxidation[10]

Reaction	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3+\text{NH}_3+3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCN}+3\text{H}_2\text{O}$	-515
$2/3\text{C}_3\text{H}_6+\text{NH}_3+\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}+2\text{H}_2\text{O}$	-326
$1/3\text{C}_3\text{H}_6+\text{NH}_3+\text{O}_2 \rightarrow \text{HCN}+2\text{H}_2\text{O}$	-314
$1/3\text{C}_3\text{H}_6+3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$	-640
$1/3\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	-358
$\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCHO}+\text{H}_2\text{O}$	-353
$2/3\text{C}_3\text{H}_6+1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	-180
$\text{C}_3\text{H}_6+\text{NH}_3+\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}+2\text{H}_2\text{O}$	-412
$\text{C}_3\text{H}_6+1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$	-237
$\text{C}_3\text{H}_6+3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOOH}+\text{H}_2\text{O}$	-613
$2/3\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	-456
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}+\text{NH}_3+1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN}+2\text{H}_2\text{O}$	-515

**Table 3. Development on catalysts for propylene ammoxidation in commercial processes[10]**

	Catalyst	Yield of acrylonitrile (%)
Generation 1	Bi <sub>9</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>52</sub> /SiO <sub>2</sub>	55
Generation 2	Fe <sub>4.5</sub> Bi <sub>4.5</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>52</sub> /SiO <sub>2</sub>	65
Generation 3	Co <sub>4.5</sub> Fe <sub>3</sub> Ni <sub>2.5</sub> BiP <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>55</sub>	75
Generation 4	(K,Cs) <sub>a</sub> (Ni,Mg,Mn) <sub>7.5</sub> (Fe,Cr) <sub>2.3</sub> Bi <sub>0.5</sub> NO <sub>12</sub> O <sub>x</sub>	80

알릴 중간체가 촉매 표면에 흡착된 암모니아(격자 산소와 반응)가 해리되면서 생성되는 NH 흡착종과 반응하면서 최종적으로 아크릴로니트릴을 생성한다. 본래 이 반응은 프로필렌을 부분 산화시켜 아크롤레인을 제조하고 이를 암모니아와 다시 반응시켜 아크릴로니트릴을 생산하는 2단계 공정이었지만 현재는 1단계 공정으로 운전되고 있다.

(1) 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응 메커니즘[10]

프로필렌의 암모니아첨가 산화공정에서 일어날 수 있는 여러 반응들을 Table 2에 나타내었다.

한편 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응에 의하여 생성되는 물질에 초점을 맞추어 반응경로를 고찰해 볼 때, 주요 경로는 Figure 8과 같다. 그림에서 보는 것처럼, 프로필렌은 수소를 빼앗기면서 알릴 라디칼 형태로 촉매에 흡착하고 다시 수소를 빼앗기면서 [H<sub>2</sub>C=CHCH]<sup>+</sup> 형태의 중간체를 생성한다. 이 중간체가 산소 및 암모니아와 반응하여 아크릴로니트릴을 생성하는 반면에 오직 산소와 반응하면 알데히드, 나아가 유기산을 거쳐

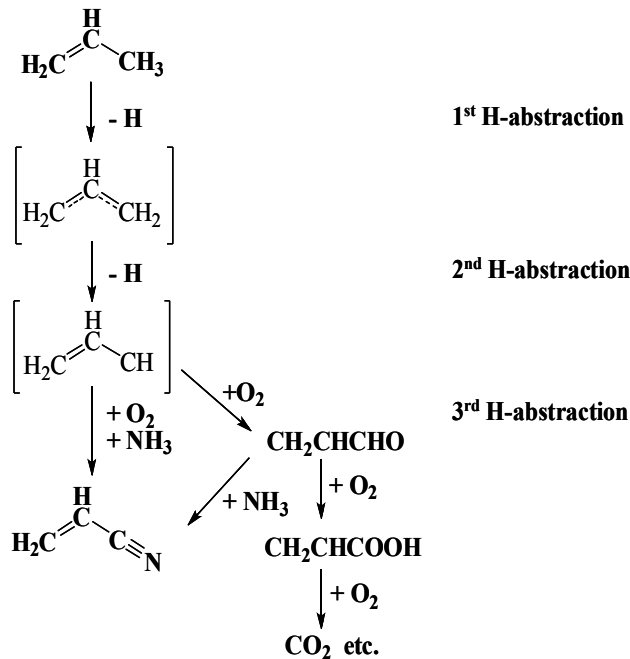
완전 산화물을 생성하게 된다. 이 경로에서 알데히드 중간체가 암모니아와 반응하면 아크릴로니트릴이 생성될 수도 있다.

(2) 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응 촉매[3,10]

1960년대 미국 SOHIO 사가 Bi-Mo계 복합 산화물을 촉매로 사용하여 단일단계 프로필렌 암모니아첨가 산화공정을 상업화하였다. SOHIO 공정에서는 여러 세대를 거치면서 프로필렌 암모니아첨가 산화반응 촉매를 개발해왔다(Table 3). 즉, 환원성이 강한 철을 첨가하고, 알칼리 금속의 첨가로 촉매 표면의 산성을 저하시켜 활성점의 전자적 성질과 표면구조를 조절하여 아크릴로니트릴의 선택도를 증진시킨다. 또한 니켈과 코발트의 첨가는 +2가 철의 물리브텐산염을 많이 형성시킴으로써 산소 분자의 해리를 촉진시키고 격자산소의 제공을 용이하게 함으로써 아크릴로니트릴의 수율을 높였다.

Figure 9에서 보이는 경로를 통하여 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응이 진행되는데, 먼저 Mo에 결합된 이중결합 성격의 산소원자는 암모니아와 반응하여 물을 생성한다. 이 때 Mo 원자는 Mo=O 상태에서 Mo=NH 상태로 전환된다. 한편 프로필렌은 Bi 원자에 결합된 산소에 수소를 빼앗기면서 알릴라디칼 상태로 Mo 원자에 배위된다. 이후 배위된 라디칼은 NH기와 반응하여 아민이 제거되면서 재정렬하게 되고, 이 때 아크릴로니트릴이 생성된다. 한편 Bi 원자에 결합된 OH기와 아크릴로니트릴 생성 후 Mo 원자에 배위된 OH기는 서로 반응하여 물을 생성시키면서 Bi 원자와 Mo 원자를 산화시켜 초기의 활성화 상태로 재생된다. 이처럼 프로필렌의 암모니아첨가 산화 반응에 있어서 두 개 이상의 금속 원자가 사용되면 암모니아 첨가에 의한 산화반응에서 반응중간체의 생성 및 활성화에 함께 기여할 수 있으므로 낮은 온도에서도 촉매반응이 진행될 수 있다.

연구자들에 따라 약간의 이견이 있지만, Bi-Mo계 촉매에서 프로필렌과 암모니아는 Mo 활성점에 흡착하고 산소는 Bi 원자에 흡착되어 반응이 진행된다는 설명이 지배적이다. Keulks[49]와 Wragg[50]는 산소동위원소 실험을 통하여 촉매에 흡착된 산소가 반응에 참여하는 것이 아니라 촉매의 격자산소가 반응에 참여한다는 것을 증명하였다. 또한 흡착을 통하여 격자 내에 삽입된 산소는 촉매 내부와 표면에서 빠르게 이동하여, 프로필렌의 흡착으로 촉매가 환원되는 속도보다 산소에 의해 촉매가 다시 산화되는 속도가 더 빠르다는 것을 밝혔다. 그래서 최종적으로 흡착된 산소가 프로필렌의 흡착점으로 이동하는 확산속도에



**Figure 8. Reaction pathway on propylene ammoxidation, based upon products[10].**



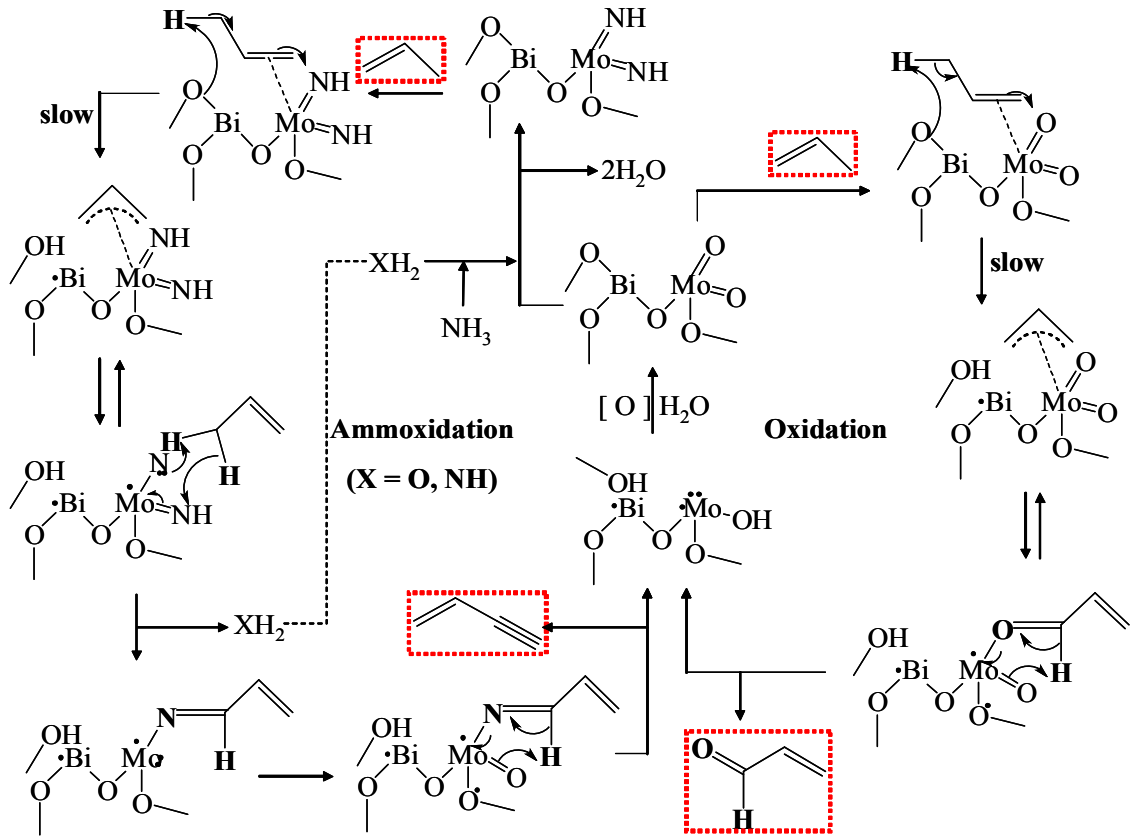


Figure 9. Mechanism of propylene ammoxidation over Bi-Mo oxide catalyst[10].

의하여 반응속도가 결정된다고 결론지었다. 이외에도 Te-Mo계, U-Sb계, Bi-Sb-Mo계, Fe-Sb계, Ce-Te-Mo계 등의 복합산화물 촉매가 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응에 대하여 활성이 우수한 것으로 알려져 있다. 이 중 Ce-Te-Mo계 복합산화물촉매는 이탈리아의 UOP-Montedison 공정에서 상업화되었으나, 반응 도중 생성되는  $Te^{4+}$ 가 휘발성이 강하여 증발되어 없어지므로 촉매가 빠르게 활성이 저하되어 Bi-Mo계 복합산화물 촉매와 경쟁될 만큼 발전하지 못하였다.

2.2.2. 프로판의 암모니아첨가 산화반응

최근 일본의 가와사키 사는 암모니아첨가 산화공정을 위한 출발물질을 프로필렌에서 프로판으로 전환하여 아크릴로니트릴을 제조하는 기술을 개발하였다. 특히 이 회사는 나프타가 아

닌 LPG를 직접 전환시키는 단독 생산기술을 사용하였다. 현재 까지 몇몇 파일럿 규모의 공정이 BP America 및 Mitsubishi Kasei 등의 회사에서 운전되고 있지만, 상용화하기에는 몇 가지 문제들이 선결되어야 한다. 일반적으로 프로판의 암모니아첨가 산화반응은 프로판 탈수소화 과정을 통하여 프로필렌을 형성하고 암모니아첨가 산화과정을 통하여 아크릴로니트릴을 생성하는 2단계 반응이다. 결국 프로필렌이 아닌 프로판을 출발물질로 사용하는 경우, 촉매가 프로판을 활성화(탈수소화)하는 성능을 추가적으로 가져야만 한다(Figure 10). 특히 프로판은 반응성이 매우 낮기 때문에 활성이 우수하면서도 고온의 긴 접촉시간에도 내성이 우수한 촉매의 개발이 필요하다. 왜냐하면 높은 반응온도에 의하여 탄화수소의 열분해 및  $NO_x$ 의 생성 등이 동반되며 이들이 촉매에 독으로 작용하기 때문에 장기간

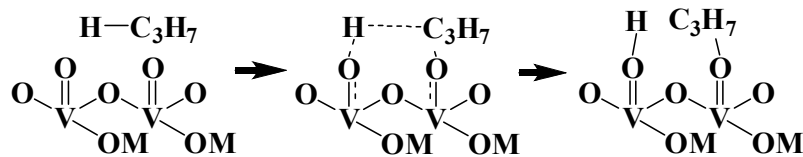


Figure 10. C-H bond activation of propane using catalyst lattice oxygen[51].

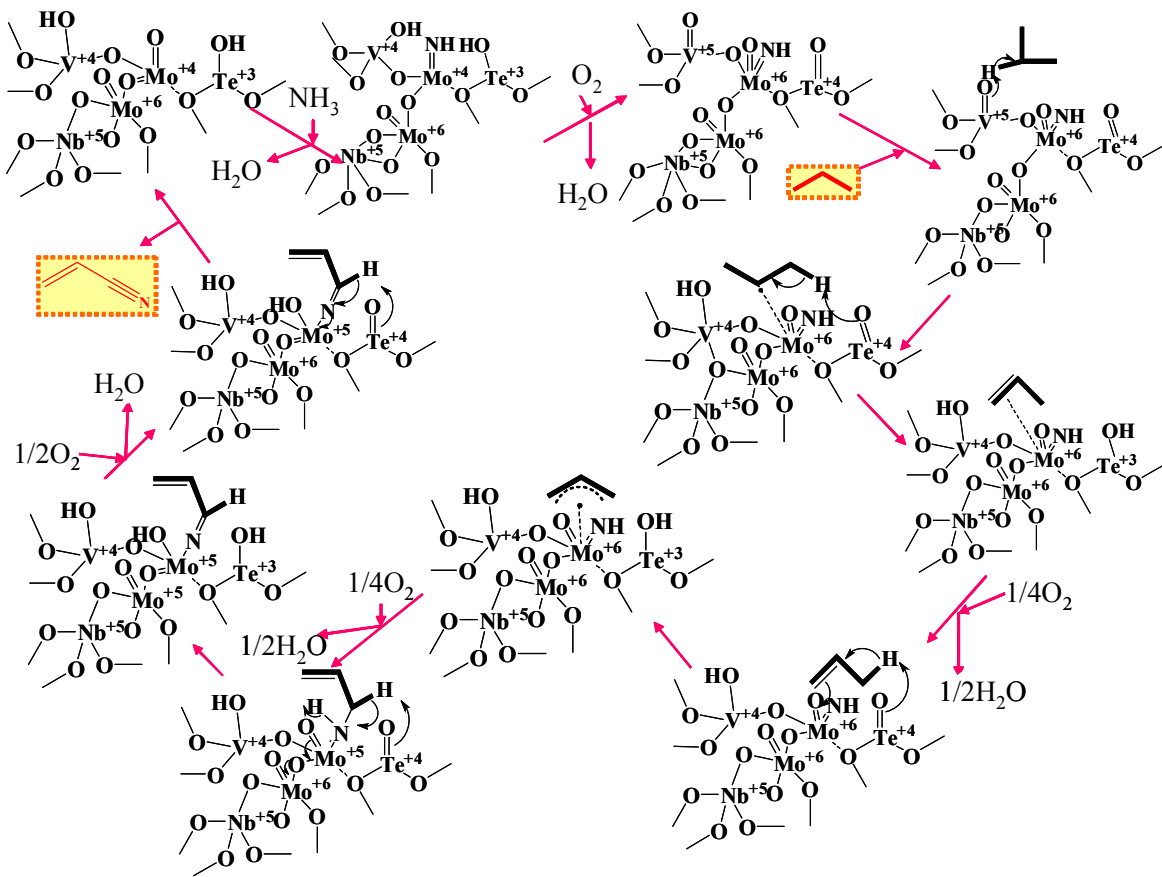


Figure 11. Proposed mechanism of propane ammoxidation over MoVTeNbO<sub>x</sub>[52,53].

반응하는 경우 아크릴로니트릴의 수율이 감소될 수밖에 없기 때문이다.

(1) 프로판의 암모니아첨가 산화반응 메커니즘[52-54]

프로판의 암모니아첨가 산화반응을 위해서는 높은 온도와 긴 접촉시간이 필요하지만, 이러한 조건에서는 분해반응이 쉽게 유도되어 불필요한 CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 부생성물들이 발생한다. 그러므로 이 반응을 위한 촉매는 프로판을 쉽게 활성화시키면서 동시에 질소원자의 삽입이 유리한 특성을 가져야 한다. 프로판

의 암모니아첨가 산화반응을 간략히 살펴보면, 프로판이 촉매의 격자 산소에 의해 활성화된 후(Figure 10), 암모니아 첨가반응을 하게 된다. 즉, 프로판 기체가 촉매 표면에서 먼저 흡착하여 carbanion 종(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup>)을 형성하고 다시 촉매의 염기점에서 알릴 형태의 중간체(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)로 활성화된 후, 촉매 표면에서 흡착되어 활성화된 암모니아 (NH<sub>x</sub>)종에 의하여 최종적으로 아크릴로니트릴이 생성된다.

Figure 11은 MoVTeNbO<sub>x</sub> 촉매 상에서의 프로판의 암모니

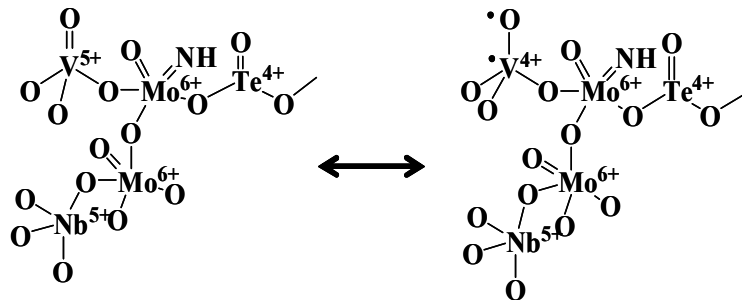


Figure 12. Resonance form with favored  $\alpha$ -hydrogen abstraction[52,53].

Table 4. Catalytic performances for propane ammoxidation to acrylonitrile reported in the literature

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)	Ref.
V/Nb (VNbO <sub>4</sub> )	15	7	[56]
SbVAIO	15	41	[57]
Sn/V/Sb/SiO <sub>2</sub>	8	41	[58]
	11	32	[58]
	16	22	[58]
	18	17	[58]
Sn/V/Sb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	15	[58]
	27	14	[58]
VSbO	25	37	[59]
FeVSb	18	24	[62]
	22	33	[62]
	19	38	[62]
VSbPWAlO	20	17	[61]
NiSbVO	20	10	[64]
BiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	48	[65]
VSbW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	34	[66]
VSbAlO	30	4568	[68]
VSbWAlO	77	48	[68]
VSbAlO	45	50	[60]
SbVO <sub>4</sub>	84	47	[71]
CrVSb	20	15	[72]
SbVTiO	25	53	[73]
SbVO	12	15	[73]
VAION	60	58	[74]

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)	Ref.
Co-Zeolite	7.3	37	[76]
	17	27	[76]
Ga-MFI	48	40	[78]
SnVSbO	30	45	[80]
MoVNbTeO	20	42	[72]
	14.5	62.8	[63]
	29.8	59.9	[63]
	13.6	30.8	[63]
	62	63	[67]
	87	55	[69]
	90	46	[69]
	91.1	56.8	[70]
	27	70.9	[70]
	18.5	66.5	[70]
	59	60	[74]
	52.4	56.3	[55]
	92.7	57.5	[55]
	82.8	63.3	[55]
SbVO	13	60	[77]
VMoSBO	18	37	[79]
	22	31	[79]
SbVAIO	30	40	[68]
SbWAlO	30	38	[68]
	60	47	[68]

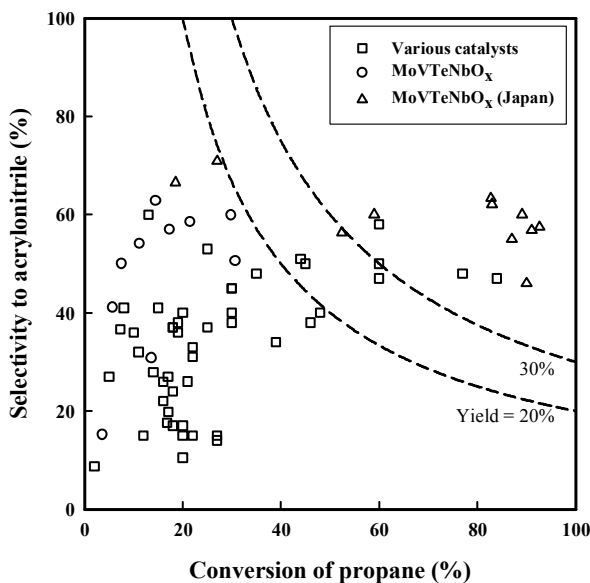


Figure 13. Catalytic activities obtained over various catalysts for propane ammoxidation[55-80].

아침가 산화반응 메커니즘을 보이고 있다. 문헌들에 의하면 M1 phase (orthorhombic( $\text{MoV}_a\text{Te}_b\text{Nb}_c\text{O}_x$ ))은 프로판을 활성화시켜 프로필렌을 형성하는 작용에 효율적이고, M2 phase (hexagonal ( $\text{MoV}_d\text{Te}_e\text{O}_f$ ))은 형성된 프로필렌의 암모니아침가 산화반응에 효율적이다[52,53]. 좀 더 구체적으로 MoVTeNbO<sub>x</sub>계의 촉매 상에서 프로판의 암모니아침가 산화반응 메커니즘을 살펴보면, 우선 V<sup>5+</sup>에서 프로판이 활성화가 된 후 Te<sup>4+</sup>에서 α-hydrogen의 제거가 일어나고 Mo<sup>6+</sup>에서 NH 및 O의 삽입이 일어나서 활성화가 된다. 또한 Nb<sup>5+</sup>은 다른 성분들의 isolation을 도와줌으로써 아크릴로니트릴의 선택도를 높여주는 촉진제 역할을 담당한다. 상기 반응과정에서 가장 중요한 역할을 하는 부분은 바나듐에 의해 프로판이 활성화되는 것인데, 이는 Figure 12와 같이 resonance form일 경우 친활성화 상태가 된다. 또한 M1과 M2 사이에 intercalation 되어 있는 TeO<sub>x</sub>에 의하여 프로판의 암모니아침가 산화반응에 있어서 보다 우수한 촉매의 성능이 나타난다는 보고도 있다[90].

일반적으로 불균일계 촉매를 이용한 산화반응은 Mars van Krevelen 메커니즘에 의하여 설명되고 있다. 먼저 금속 양이온의 활성화와 산소의 격자 내 삽입은 촉매 표면에서 전자들의 이동

으로 인한 산화-환원(redox) 메커니즘을 유도한다. 이 때, 금속 양이온은 루이스 산점을 형성하고, 촉매 표면에 산소의 삽입으로 인하여 친전자적 또는 친핵성 성질을 갖는  $O^2$  또는  $OH^-$ 은 염기점을 형성하여 촉매를 활성화시키고 원하는 반응을 진행한다. Sokolovskii 등[89]에 의하면 촉매의 염기성이 증가할수록 아크릴로니트릴의 형성이 선호되는데, 이는 활성점이 강한 친핵성을 가지기 때문이다. 이때, 친핵성 활성점과 친전자성 활성점은 산소 원자와 촉매 표면 간의 상호작용에 의하여 결정된다[54]. 그러므로 촉매 표면의 활성점은 출발물질로부터 수소원자가 제거되어야 하고 산소원자가 촉매표면으로 삽입되어 전자들의 이동이 있어야 한다. 물론 이 과정은 중간 생성물의 형성도 포함된다.

### (2) 프로판 암모니아첨가 산화반응 촉매

지금까지 많은 촉매들이 프로판의 암모니아첨가 산화반응에 적용되었다. Figure 13 및 Table 4에서는 대표적인 촉매 및 그들의 활성(전환율 및 선택도)을 나타내었다.

가장 많이 적용된 촉매는 바나듐과 안티몬을 가지는  $VSbO_4$  (rutile) 촉매로서, 이들 금속들이 아크릴로니트릴을 생성하는데 최소 한 개 이상의 활성점 역할을 하는 것으로 보고되었다[81-86]. 구체적으로 살펴보면 W, Al, Fe 등을  $VSbO_x$  (rutile structure)에 첨가하거나,  $BiVMoO_x$  (scheelite structure), vanadyl pyrophosphate catalysts, Ga-antimonate (pure or modified with W, Ni and P) 등이 프로판의 암모니아첨가 산화반응에 사용되었다. 한편, 최근  $VSBWAlO_x$  (수율 약 35%),  $MoVTenbO_x$  (수율 약 55%) 등의 다성분계 촉매가 개발되어 많이 연구되고 있는데, 그 중  $MoVTenbO_x$  복합산화물 촉매가 가장 높은 수율을 보였다.  $MoVTenbO_x$  촉매의 구조를 살펴보면, orthorhombic(M1) 상과 hexagonal(M2) 상으로 구성되어 있다. Grasselli 등[53,87]에 의하면, 60%의 M1 상과 40%의 M2 상으로 구성된  $MoVTenbO_x$  촉매가 62%의 아크릴로니트릴 수율을 보이는 것으로 보고하였다. 여기에서 M1 상은 프로판의 암모니아첨가 산화반응, M2 상은 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응에 보다 효율적이라고 알려져 있으나, 아직까지 이에 대한 연구는 미미한 수준이다. 지금까지 알려진 바에 의하면,  $MoVTenbO_x$  촉매를 합성할 때 금속전구체의 농도, 용액의 pH, 교반시간, 소성도 등이 M1 및 M2 상의 형성에 큰 영향을 미친다. 또한 M1 및 M2 상이 독립적으로 존재하는 것보다 함께 혼합되어 있을 때 시너지 효과를 보이고,  $MoVTenbO_x$  system에서 rod 형상의 M1 phase의 ab 결정면의 노출 정도에 의해 프로판의 암모니아첨가 산화반응에 대한 촉매의 활성이 결정된다는 최근 연구보고도 있다[91].

## 3. 결 론

프로필렌과 아크릴로니트릴은 용도가 매우 다양함에도 불구하고 아직까지 공정의 경제성 문제로 인하여 프로판을 원료로 사용하지 못하고 있다. 프로판을 이용한 프로필렌 제조는 주로 탈수소화반응을 이용하여 이루어졌으나, 높은 반응온도에서 비롯되는 열역학적 제약들을 극복할 필요가 있다. 대안으로서는

산화제를 사용하는 프로판 산화적 탈수소화반응(ODHP)이 있으며, 산화제 사용에 의하여 반응 온도를 낮추면서 촉매에 탄소 침적을 최소화시켜 활성을 장시간 유지할 수 있는 장점을 가지고, 이때 사용될 수 있는 산화제로는 산소, 질소산화물, 할로젠, 황화합물 등이 있다. 그러나 아직까지 촉매 개발에 대한 연구가 미진하여 상용화를 위해서는 많은 노력이 필요하다.

한편 프로판의 암모니아첨가 산화반응을 통하여 아크릴로니트릴의 제조가 가능하다. 프로필렌의 암모니아첨가 산화반응에 비해서는 아직까지 연구가 부족한 실정이지만, 최근  $MoVTenbO_x$  계의 복합산화물촉매가 개발되어 우수한 성능을 보인다고 알려져 있다. 본 연구진이 동일한 촉매를 합성하여 반응을 수행한 결과, 다른 촉매에서 얻을 수 없었던 40% 이상의 아크릴로니트릴 수율을 관찰하였다. 하지만 세계적으로 이 촉매에 대한 물질들을 아직까지 완전히 파악하지 못한 실정이므로 추가적인 연구가 필요하며, 연구 성공 시 프로판의 활용 폭을 넓힐 수 있는 계기를 마련할 수 있을 것이다.

이와 같이 저렴한 프로판을 원료로 사용할 수 있다면 공정개발을 통한 경제적 이익은 막대할 것이다. 또한 연구적인 측면에서도 알찬, 특히 프로판을 활성화시킬 수 있는 촉매를 새롭게 개발하고 그 특성을 규명하는 것은 매우 가치 있을 것이다. 최종적으로 화석연료 부재로 인하여 원료의 해외 수입에 전적으로 의존하고 있는 국내 석유화학산업의 부가 가치를 재고하는 측면에서 볼 때, 프로판을 포함한 천연가스, 석탄, LPG, 미활용 유분 등의 다양한 원료들을 활용할 수 있는 기술의 개발이 요구된다.

## 참고문헌

1. Ministry of Commerce, Industry and Energy, Republic of Korea, "Environmentally-Friendly and Energy-Saving Chemical Process Development," 2007.
2. Korea Energy Economics Institute, "Yearly Energy Statistics," 2006.
3. S. Matar, Petrochemical Process, Intervision, 2000.
4. Korea Institute of Science and Technology Information, "Development of New Petrochemical Sources and Processes," 2006.
5. Mamedov, E. A., and Corberfin, V. C., "Oxidative of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-based Catalysts," *Appl. Catal. A*, **127**(1-2), 1-40 (1995).
6. Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J., Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.
7. Grabowski, R., "Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of C2-C3 Alkanes on Oxide Catalysts", *Catal. Rev.*, **48**(2), 199-268 (2006).
8. Novakova, E. K., Bedrine, J. C., and Derouane, E. G., "Propane Oxidation on Mo-V-Sb-Nb Mixed Oxide Catalysts: Kinetic and Mechanistic Studies," *J. Catal.*, **211**(1), 226-234 (2002).

9. Novakova, E. K., Bedrine, J. C., and Derouane, E. G., "Propane Oxidation on Mo-V-Sb-Nb Mixed Oxide Catalysts: Influence of Catalyst Activation Methods on the Reaction Mechanism," *J. Catal.*, **211**(1), 235-243 (2002).
10. Chon, H. J., and Seo, G., *Catalysis - An Introduction*, 4<sup>th</sup> ed., Hanrimwon Publishing Co., Seoul, 2002.
11. Chen, K., Iglesia, E., and Bell, A. T., "Isotopic Tracer Studies of Reaction Pathways for Propane Oxidative Dehydrogenation on Molybdenum Oxide Catalysts," *J. Phys. Chem. B*, **105**(3), 646-653 (2001).
12. Chan, S. S., Wachs, I. E., Murrell, L. L., Wang, L., and Hall, W. K., "In Situ Laser Raman Spectroscopy of Supported Metal Oxides," *J. Phys. Chem.* **88**(24), 5831-5835 (1984).
13. Gao, X., Bare, S. R., Weckhuysen, B. M., and Wachs, I. E., "Structural Characteristics and Reactivity/Reducibility Properties of Dispersed and Bilayered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts," *J. Phys. Chem. B*, **103**(4), 618-629 (1999).
14. Kataoka, T., and Dumesic, J. A., "Acidity of Unsupported and Silica-supported Vanadia, Molybdena, and Titania as Studied by Pyridine Adsorption," *J. Catal.*, **112**(1), 66-79 (1988).
15. Bond, G. C., Zurita, J. P., Flamerz, S., Gellings, P. J., Bosch, H., van Ommen, J. G., and Kip, B. J., "Structure and Reactivity of Titania-supported Oxides. Part 1: Vanadium Oxide on Titania in the Sub- and Super-monolayer Regions," *Appl. Catal.*, **22**(2), 361-378 (1986).
16. Fluhr, W., Schraml-Marth, M., Wokaun, A., and Baiker, A., Ber. Bunsenges, "Vanadia Layers Supported on Titania. An FTIR and Raman Investigation," *Phys. Chem.*, **93**(8), 852-857 (1989).
17. Wachs, I. E., Deo, G., Weckhuysen, B. M., Gulians, V. V., and Benziger, J. B., "In Situ Raman Spectroscopy Studies of Bulk and Surface Metal Oxide Phases during Oxidation Reactions," *Catal. Today*, **32**(1-4) 47-55 (1996).
18. Ramis, G., Cristiani, C., Forzatti, P. and Busca, G., "On the Consistency of Data Obtained from Different Techniques Concerning the Surface Structure of Vanadia-titania Catalysts: Reply to the comment of Israel E. Wachs," *J. Catal.*, **124**(2) 574-576 (1990).
19. Blangenois, N., Florea, M., Grange, P., Silvy, R. P., Chenakin, S. P., Bastin, J. M., Kruse, N., Barbero, B. P., and Cadús, L. "Influence of the Co-precipitation pH on the Physico-chemical and Catalytic Properties of Vanadium Aluminum Oxide Catalyst," *Appl. Catal. A*, **263**(2), 163-170 (2004).
20. Ruitenbeek, M., van Dillen, A. J., de Groot, F. M. F., Wachs, I. E., Geus, J. W., and Koningsberger, D. C. "The Structure of Vanadium Oxide Species on g-Alumina; an In Situ X-ray Absorption Study during Catalytic Oxidation," *Top. Catal.*, **10**(3-4), 241-254 (2000).
21. Perez-Ramirez J., and Gallardo-Llamas, A., "Framework Composition Effects on the Performance of Steam-Activated FeMFI Zeolites in the N<sub>2</sub>O-mediated Propane Oxidative Dehydrogenation to Propylene," *J. Phys. Chem. B*, **109**(43), 20529-20538 (2005).
22. Perez-Ramirez, J., and Kondratenko, E. V., "Steam-activated FeMFI Zeolites as Highly Efficient Catalysts for Propane and N<sub>2</sub>O Valorisation via Oxidative Conversions," *Chem. Commun.*, **243**(17), 2152-2153 (2003).
23. Michorczyk, P., and Ogonowski, J., "Dehydrogenation of Propane to Propene over Gallium Oxide in the Presence of CO<sub>2</sub>," *Appl. Catal. A*, **251**(2), 425-433 (2003).
24. Yoon, Y. S., Ueda, W., and Moro-oka, U., "Oxidative Dehydrogenation of Propane over Magnesium Molybdate Catalysts," *Catal. Lett.*, **35**(1-2), 57-64 (1995).
25. Yoon, Y. S., Fujidawa, N., Ueda, W., Moro-oka, Y., "Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propene over Cobalt Molybdate Catalysts," *Chem. Lett.*, **23**(9), 1635-1636 (1994).
26. Cavani, F., and Trifiro, F., "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as an Alternative Way for the Production of Light Olefins," *Catal. Today*, **24**(3), 307-313 (1995).
27. Lemonidou, A. A., Nalbandian, L., and Vasalos, I. A., "Oxidative Dehydrogenation of Propane over Vanadium Oxide Based Catalysts: Effect of Support and Alkali Promoter," *Catal. Today*, **61**(1-4), 333-341 (2000).
28. Cavani, F., Ballarini, N., and Cericola, A., "Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane: How Far from Commercial Implementation?," *Catal. Today*, **127**(1-4), 113-131 (2007).
29. Cavani, F., and Trifiro, F., "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as an Alternative Way for the Production of Light Olefins," *Catal. Today*, **24**(3), 307-313 (1995).
30. Peña, M. L., Dejoz, A., Fornés, V., Reya, F., Vázquez, M. I., and Nieto, J. M. L., "V-containing MCM-41 and MCM-48 Catalysts for the Selective Oxidation of Propane in Gas Phase," *Appl. Catal. A*, **209**(1-2), 155-164 (2001).
31. Leveles, L., Fuchs, S., Seshan, K., Lercher, J. A., and Lefferts, L., "Oxidative Conversion of Light Alkanes to Olefins over Alkali Promoted Oxide Catalysts," *Appl. Catal. A*, **227**(1-2), 287-297 (2002).
32. Liu, Y.-M., Cao, Y., Yi, N., Feng, W.-L., Dai, W.-L., Yan, S.-R., He, H.-Y., and Fan, K.-N., "Vanadium Oxide Supported on Mesoporous SBA-15 as Highly Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane," *J. Catal.*, **224**(2), 417-428 (2004).
33. Liu, Y.-M., Cao, Y., Yan, S.-R., Dai, W.-L., and Fan, K.-N., "Highly Effective Oxidative Dehydrogenation of Propane over Vanadia Supported on Mesoporous SBA-15 Silica," *Catal. Lett.*, **88**(1-2), 61-67 (2003).
34. Mitchell, P. C. H., and Wass, S. A., "Propane Dehydrogenation

- over Molybdenum Hydroxalcalite Catalysts," *Appl. Catal. A*, **225**(1-2), 153-165 (2002).
35. Solsona, B., Blasco, T., Nieto, J. M. L., Peña, M. L., Rey, F., and Moya, A. V., "Vanadium Oxide Supported on Mesoporous MCM-41 as Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes," *J. Catal.*, **203**(2), 443-452 (2001).
  36. Amade, M. S., Morselli, S., Moggi, P., Maione, A., Ruiz, P., and Devillers, M., "The Effect of Sol-gel Promoters on the Characteristics of Mixed V-Nb Oxides and Their Catalytic Properties in Propane Oxidative Dehydrogenation," *Appl. Catal. A*, **284**(1-2), 11-20 (2005).
  37. Liu, Y.-M., Feng, W.-L., Li, T.-C., He, H.-Y., Dai, W.-L., Huang, W., Cao, Y., and Fan, K.-N., "Structure and Catalytic Properties of Vanadium Oxide Supported on Mesocellular Silica Foam (MCF) for the Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene," *J. Catal.*, **239**(1), 125-136 (2006).
  38. Barbero, B. P., and Cadús, L. E., "Molybdenum role: Mo-Sm-V-O Catalytic System for Propane Oxidative Dehydrogenation," *Appl. Catal. A*, **252**(1), 133-147 (2003).
  39. Stelzer, J. B., Caro, J., Habel, D., Feike, E., Schubert, H., Fait, M., and Hidde, G., "Hierarchical Nano-structuring of Metal Oxide Catalyst: Part I - Influence on Nano-structuring on the Activity of the Catalysts," *Chem. Eng. Tech.*, **27**(8), 839-843 (2004).
  40. Watson, R. B., and Ozkan, U. S., "K/Mo Catalysts Supported over Sol-gel Silica-titania Mixed Oxides in the Oxidative Dehydrogenation of Propane," *J. Catal.*, **191**(1), 12-29 (2000).
  41. Buyevskaya, O. V., Brückner, A., Kondratenko, E. V., Wolf, D., and Baerns, M., "Fundamental and Combinatorial Approaches in the Search for and Optimisation of Catalytic Materials for the Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propene," *Catal. Today*, **67**(4), 369-378 (2001).
  42. Dźwigaj, S., Gressel, I., Grzybowska, B., and Samson, K., "Oxidative Dehydrogenation of Propane on VSi $\beta$  Catalysts," *Catal. Today*, **114**(2-3), 237-241 (2006).
  43. Moggi, P., Devillers, M., Ruiz, P., Predieri, G., Cauzzi, D., Morselli, S., and Ligabue, O., "Oxidative Dehydrogenation of Propane on Pure and Silica-dispersed Multimetallic Oxides Based on Vanadium and Niobium Prepared via Hydrolytic Sol-gel Methods," *Catal. Today*, **81**(2), 77-85 (2003).
  44. Zhou, R., Cao, Y., Yan, S.-R., and Fan, K.-N., "Rare Earth(Y, La, Ce)-promoted V-HMS Mesoporous Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane," *Appl. Catal. A*, **236**(1-2), 103-111 (2002).
  45. Barbero, B. P., and Cadus, L. E., "Vanadium Species: Sm-V-O Catalytic System for Oxidative Dehydrogenation of Propane," *Appl. Catal. A*, **244**(2), 235-249 (2003).
  46. Monaci, R., Rombia, E., Solinas, V., Sorrentino, A., Santacesaria, E., and Colon, G., "Oxidative Dehydrogenation of Propane over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts Obtained by Grafting Titanium and Vanadium Alkoxides on Silica," *Appl. Catal. A*, **214**(2), 203-212 (2001).
  47. Pujol, A. P., Valenzuela, R. X., Fuerte, A., Wloch, E., Kubacka, A., Olejniczak, Z., Sulikowski, B., and Corberán, V. C., "High Performance of V-Ga-O Catalysts for Oxydehydrogenation of Propane," *Catal. Today*, **78**(1-4), 247-256 (2003).
  48. Barbero, B. P., and Cadus, L. E., "Evaluation and Characterization for Sm-V-O Catalytic System for Propane Oxydehydrogenation: Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-impregnated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts," *Appl. Catal. A*, **234**(1-2), 245-258 (2002).
  49. Keulks, G. W., "The Mechanism of Oxygen Atom Incorporation into the Products of Propylene Oxidation over Bismuth Molybdate," *J. Catal.*, **19**(2), 232-235 (1970).
  50. Wragg, R. D., Ashmore, P. G., and Hockey, J. A., "Selective Oxidation of Propene over Bismuth Molybdate Catalysts: The Oxidation of Propene Using <sup>18</sup>O Labeled Oxygen and Catalyst," *J. Catal.*, **22**(1), 49-53 (1971).
  51. Chen, K., Bell, A. T., and Iglesia, E., "The Relationship between the Electronic and Redox Properties of Dispersed Metal Oxides and Their Turnover Rates in Oxidative Dehydrogenation Reactions," *J. Catal.*, **209**(1), 35-42 (2002).
  52. Grasselli, R. K., Burrington, J. D., Buttrey, D. J., DeSanto, P., Jr., Lugmair, C. G., Volpe, A. F., Jr., and Weingand, T., "Multifunctionality of Active Centers in (Amm)oxidation Catalysts: From Bi-Mo-Ox to Mo-V-Nb-(Te, Sb)-Ox," *Top. Catal.*, **23**(1-4), 5-22 (2003).
  53. Grasselli, R. K., "Selectivity Issues in (Amm)oxidation Catalysis," *Catal. Today*, **99**(1-2), 23-31 (2005).
  54. Vedrine, J. C., Millet, J. M. M., and Volta, J.-C., "Molecular Description of Active Sites in Oxidation Reactions: Acid-base and Redox Properties, and Role of Water," *Catal. Today*, **32**(1-4), 115-123 (1996).
  55. Vaarkamp, M., and Ushikubo, T., "Limitations of V-Sb-W and Mo-V-Nb-Te Mixed Oxides in Catalyzing Propane Ammoxidation," *Appl. Catal. A*, **174**(1-2), 99-107 (1998).
  56. Cavani, F., Ballarini, N., Cimini, M., Trifiro, F., Banares, and Guerrero-Perez, M. O., "Modification of Catalytic Performances due to the Co-feeding of Hydrogen or Carbon Dioxide in the Partial Oxidation of Methane over a NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Catal. Today*, **112**(1-4), 112-116 (2006).
  57. Nilsson, J., Landa-Canovas, A. R., Hansen, S., and Andersson, A., "The Al-Sb-V-Oxide System for Propane Ammoxidation: A Study of Regions of Phase Formation and Catalytic Role of Al, Sb, and V," *J. Catal.*, **160**(2), 244-260 (1996).
  58. Masetti, S., Trifiro, F., and Blanchard, G., "Fluid-bed Tin-based Catalyst for Propane Ammoxidation," *Appl. Catal. A*, **217**(1-2), 119-129 (2001).
  59. Nilsson, R., Lindblad, T., and Andersson, A., "Ammoxidation

- of Propane over Antimony Vanadium-oxide Catalysts," *J. Catal.*, **148**(2), 501-513 (1994).
60. Centi, G., Grasselli, R. K., and Trifiro, F., "Propane Ammoxidation to Acrylonitrile - an Overview," *Catal. Today*, **13**(4), 661-666 (1992).
  61. Toft, M. A., Brazdil, J. F., Jr., and Glaeser, L. C., U.S. Patent No. 4,879,264 (1989).
  62. Roussel, H., Mehlomakulu, B., Belhadj, F., van Steen, E., and Millet, J. M. M., "Active Sites Characterization in Mixed Vanadium and Iron Antimonate Oxide Catalysts for Propane Ammoxidation," *J. Catal.*, **205**(1), 97-106 (2002).
  63. Oliver, J. M., Nieto, J. M. L., and Botella, P., "Selective Oxidation and Ammoxidation of Propane on a Mo-V-Te-Nb-O Mixed Metal Oxide Catalyst: a Comparative Study," *Catal. Today*, **96**(4), 241-249 (2004).
  64. Cassidy, T. J., Pollastri, M., and Trifiro, F., "Ammoxidation of Propane on Nickel Antimonates: The Role of Vanadium as Promoter," *J. Catal.*, **172**(1), 55-63 (1997).
  65. Castellion, G. A., and Marzluff, W. F., U.S. Patent No. 4,036,870 (1977).
  66. Zanthoff, H. W., Schaefer, S., and Wolf, G.-U., "Ammoxidation of Propane over Modified V-Sb-Al-oxides: The Role of Acidity and Redox Properties of the Catalysts," *Appl. Catal. A*, **164**(1-2), 105-117 (1997).
  67. Ushikubo, T., Oshima, K., Kayou, A., Vaarkamp, M., and Hatano, M., "Ammoxidation of Propane over Catalysts Comprising Mixed Oxides of Mo and V," *J. Catal.*, **169**(1), 394-396 (1997).
  68. Nilsson, J., Landa-Canovas, A. R., Hansen, S., and Andersson, A., "An Investigation of the Al-Sb-V-W-oxide System for Propane Ammoxidation," *J. Catal.*, **186**(2), 442-457 (1999).
  69. Asakura, K., Nakatani, K., Kubota, T., and Iwasawa, Y., "Characterization and Kinetic Studies on the Highly Active Ammoxidation Catalyst MoVNbTeO<sub>x</sub>," *J. Catal.*, **194**(2), 309-317 (2000).
  70. Watanabe, H., and Koyasu, Y., "New Synthesis Route for Mo-V-Nb-Te Mixed Oxides Catalyst for Propane Ammoxidation," *Appl. Catal. A*, **194-195**, 479-485 (2000).
  71. Guerrero-Perez, M. O., Al-Saedi, J. N., Gulians, V. V., and Banares, M. A., "Catalytic Properties of Mixed Mo-V-Sb-Nb-O Oxides Catalysts for the Ammoxidation of Propane to Acrylonitrile," *Appl. Catal. A*, **260**(1), 93-99 (2004).
  72. Ballarini, N., Cavani, F., Cimini, M., Trifiro, F., Catani, R., Cornaro, U., and Ghisletti, D., "Cr/V/Sb Mixed Oxides, Catalysts for the Ammoxidation of Propane to Acrylonitrile: Part II. Effect of Catalyst Composition on Catalytic Performance," *Appl. Catal. A*, **251**(1), 49-59 (2003).
  73. Wickman, A., Wallenberg, L. R., and Andersson, A., "Effect of Titanium Substitution in SbVO<sub>4</sub> Used for Propane Ammoxidation," *J. Catal.*, **194**(1), 153-166 (2000).
  74. Millet, J. M. M., Roussel, H., Pigamo, A., Dubois, J. L., and Jumas, J. C., "Characterization of Tellurium in MoVTenbO Catalysts for Propane Oxidation or Ammoxidation," *Appl. Catal. A*, **232**(1-2), 77-92 (2002).
  75. Florea, M., Silvy, R. P., and Grange, P., "Influence of the Reaction Conditions on the Activity Properties of Vanadium-aluminium Oxynitride Propane Ammoxidation Catalyst," *Appl. Catal. A*, **255**(2), 289-300 (2003).
  76. Bulanek, R., Novoveska, K., and Wichterlova, B., "Oxidative Dehydrogenation and Ammoxidation of Ethane and Propane over Pentasil Ring Co-zeolites," *Appl. Catal. A*, **235**(1-2), 181-191 (2002).
  77. Centi, G., and Mazzoli, P., "Structure-activity Relationship in Sb-V-oxide Catalysts for the Direct Synthesis of Acrylonitrile from Propane," *Catal. Today*, **28**(4), 351-362 (1996).
  78. Hamid, S. B. D.-A., Pal, P., He, H., and Derouane, E. G., "Propane Ammoxidation over Gallium-modified MFI Zeolites," *Catal. Today*, **64**(1-2), 129-138 (2001).
  79. Cimini, M., Millet, J. M. M., Bllarini, N., Cavani, F., Ciardelli, C., and Ferrari, C., "Synthesis, Characterization and Evaluation as Catalysts for Propane Ammoxidation of VMoSbO Systems with Rutile-type Structure," *Catal. Today*, **91-92**, 259-264 (2004).
  80. Albonetti, S., Blanchard, G., Burattin, P., Cavani, F., Masetti, S., and Trifiro, F., "Propane Ammoxidation to Acrylonitrile over a Tin-based Mixed-oxide Catalyst," *Catal. Today*, **42**(3), 283-295 (1998).
  81. Grasselli, R. K., "Advances and Future Trends in Selective Oxidation and Ammoxidation Catalysis," *Catal. Today*, **49** (1-3), 141-153 (1999).
  82. Teller, R. G., Antonio, M. R., Brazdil, J. F., and Grasselli, R. K., "New Materials Synthesis: Characterization of Some Metal-doped Antimony Oxides," *J. Solid State Chem.*, **64**(3), 249-260 (1986).
  83. Centk, G., and Perathoner, S., "Modification of the Surface Reactivity of Vanadium Antimonate Catalysts during Catalytic Propane Ammoxidation," *Appl. Catal. A*, **124**(2), 317-337 (1995).
  84. Centi, G., Perathoner, S., and Trifiro, F., "V-Sb-oxide Catalysts for the Ammoxidation of Propane," *Appl. Catal. A*, **157**(1-2), 143-172 (1997).
  85. Zanthoff, H. W., Grunert, W., Bucholz, S., Hber, M., Stievano, L., Wagner, F. E., and Wolft, G. U., "Bulk and Surface Structure and Composition of V-Sb Mixed-oxide Catalysts for the Ammoxidation of Propane," *J. Mol. Catal. A*, **162**(1-2), 443-462 (2000).
  86. Guerrero-Perez, M. O., Fierro, J. L. G., Vicente, M. A., and Banares, M. A., "Effect of Sb/V Ratio and of Sb+V Coverage

- on the Molecular Structure and Activity of Alumina Supported Sb-V-O Catalysts for the Ammoxidation of Propane to Acrylonitrile," *J. Catal.*, **206**(2), 339-348 (2002).
87. Grasselli, R. K., Buttrey, D. J., DeSanto, P., Burrington, J. D., Lugmair, C. G., Volpe, A. F., and Weingand, T., "Active Centers in Mo-V-Nb-Te-Ox (Amm)oxidation Catalysts," *Catal. Today*, **91-92**, 251-258 (2004).
88. Perez-Ramirez, J., and Gallardo-Llamas, A., "Impact of the Preparation Method and Iron Impurities in Fe-ZSM-5 Zeolites for Propylene Production via Oxidative Dehydrogenation of Propane with N<sub>2</sub>O," *Appl. Catal. A*, **279**(1-2), 117-123 (2005).
89. Sokolovskii, V. D., "Catalyst Properties and Direction of Selective Oxidative Transformations of C1-C3 Paraffins," *Catal. Today*, **24**(3), 377-381 (1995).
90. Pyrz, W. E., Blom, D. A., Vogt, T., and Buttrey, D. J., "Direct Imaging of the MoVTeNbO M1 Phase Using an Aberration-Corrected High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscope," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(15), 2788-2791 (2008).
91. Shiju, N. R., Liang, X., Weimer, A. W., Liang, C., Dai, S., and Gulians, V. V., "The Role of Surface Basal Planes of Layered Mixed Metal Oxides in Selective Transformation of Lower Alkanes: Propane Ammoxidation over Surface *ab* Planes of Mo-V-Te-Nb-O M1 Phase," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(18), 5850-5851 (2008).