

## V/P/Ti-혼합산화물 촉매상에서 1-펜텐 산화반응에 미치는 촉진제의 효과

김영호, 양현수

충남대학교 대학원 공업화학과

### Effects of promoters on oxidation of 1-pentene over a V/P/Ti-mixed oxide catalyst

Young H. Kim and Hyun S. Yang

Department of Industrial Chemistry, Graduate School,  
Chungnam National University, Teajon 305-764, Korea

#### 서론

Naphtha 수증기 분해공정의 부산물로 얻어지는 C<sub>5</sub>-fraction은 기능화하기 쉬운 물질인 올레핀들을 다량 함유하고 있음에도 불구하고 각 성분으로의 분리가 매우 비경제적이기 때문에 그들의 화학적 활용이 크게 제한되어 있다. 그러나 최근에 독일에서는 전체 C<sub>5</sub>-fraction을 각 성분으로 분리하지 않고 선택적 수소화와 methanol 첨가반응을 동시에 행할 수 있는 이기능성 촉매의 개발을 통해 tertiary amyl methyl ether(TAME)를 제조하는 공정을 개발하였다(1). TAME 분리후 남아 있는 C<sub>5</sub>-raffinate에는 불포화 탄화수소로서 1-pentene, 2-pentene 및 cyclopentene이 약 50%이상 함유되어 있다. 본 연구실에서는 선택적 산화반응에 의해 이 화합물들로 부터 maleic anhydride(MA)와 phthalic anhydride(PA)를 제조하고자하는 연구를 계속해 오고 있다.

먼저 TiO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 V/Mo/P 혼합 산화물 촉매상에서 1-펜텐 산화반응을 수행하였다. 그 결과 주생성물로서 MA를 얻었으며 부산물로서 PA 및 citraconic anhydride(CA: MA와의 분리가 어렵기 때문에 원하지 않는 부산물)를 얻었다. 그러나 실용화를 위해 아직까지 MA나 PA로의 더 높은 선택성과 무수 시트라콘산(CA)으로의 억제반응이 가능한 촉매의 개발이 요구되었다. 한편, 탄화수소의 선택적 산화반응에서 TiO<sub>2</sub>(anatase) 담지 촉매의 사용이 vanadia의 고분산율 이룰 수 있을 뿐만아니라, vanadia와 titania 사이의 상호작용으로 인해 촉매의 성능을 향상시킨다는 결과(2)가 잘 알려져 있기 때문에, 후속된 연구는 TiO<sub>2</sub>(anatase)에 담지된 V/P 혼합 산화물 촉매상에서의 산화반응을 연구하였다. 기존의 TiO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 V/Mo/P 혼합 산화물 촉매와 비교하여 전체적으로 CO 및 CO<sub>2</sub>로의 선택성을 감소시킨 반면, 얻고자 하는 MA 및 PA로의 선택성을 향상시킬 수 있었다. 또한 1/0.7의 V/P 원자비에서 MA 및 PA로의 선택성이 최대가 되는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 아직까지 CA의 생성이 고려할만한 양으로 관찰되었다.

따라서 본 연구에서는 탄화수소의 산화반응에 촉진제로서 효과가 있었던 제 3 성분들(3)을 첨가하여 TiO<sub>2</sub>(anatase)에 담지된 V/P 혼합 산화물 촉매의 변형을 시도하였다. 그리고 1-펜텐의 산화반응에 적용하여 생성물의 선택성에 미치는 효과

를 관찰하고, 우수한 촉진제의 역할을 하는 제 3성분을 발견하고자 하였다. 또한 반응메카니즘을 근거로하여 제 3성분의 촉진효과를 규명하고자 하였다.

## 실 험

### 1. 촉매

촉매는 oxalic acid에 의한 환원법에 의해 제조했다. 1 liter 비이커에 증류수를 넣고 70°C로 가열한 후, 교반시키며  $V_2O_5$  분말의 원하는 양을 현탁시켰다. 그때 oxalic acid( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) 분말을 매우 천천히 첨가해주며, 발생가스의 비산을 주의 깊게 조절했다.  $V_2O_5$  화합물이 완전히 용해된 후, 원하는 양의  $(NH_4)_2HPO_4$ , 촉진제,  $TiO_2$ (anatase) 분말을 차례로 첨가하였다. 이때 촉진제들로는  $TeH_6O_6$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $MoO_3$  및  $Cs_2O_3$  화합물이 각각 사용되었다. 그후 격렬한 교반에 의해 물을 증발시킨 후, 170°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 여기서 얻어진 물질을 분쇄시키고 직경 1.0-1.5mm 크기의 입자만을 분리하였다. 마지막으로 이 크기의 입자들을 air를 흘려주며 400°C에서 17 시간동안 하소시켜  $TiO_2$  담지된 V/P/M (metal) 혼합 산화물 촉매를 제조했다.

### 2. 산화반응 실험

1-pentene의 산화반응은 공기를 사용하여 상압하의 고정층 연속흐름 반응기에서 행해졌다. 반응물인 공기와 1-pentene은 혼합·예열된후, 3g의 촉매가 충전된 반응기를 따라 통과하였다. 반응후 유출되는 생성물중의 대부분은 3개의 냉각포 집관(각각 0°C, -78°C 및 -78°C)을 통과하게 함으로써 유기물들은 응축시켜 수집하고, 남은 기체 성분은 한대의 on-line GC(HP 5890A)를 통과하도록 하여 Carboxen<sup>TM</sup>1000 packed column으로 분리후 열전도도 검출기를 이용하여 CO 및  $CO_2$ 를 정량적으로 분석하였다. 반응물과 유기생성물의 작은양은 촉매층을 통과하기 전과 후 다른 한대의 on-line GC(HP 5890A)를 통과하도록하여 CP-Sil-5로 coating된 25m×150 $\mu$ m fused silica capillary column으로 분리한 후 불꽃 이온화 검출기에 의해 분석되었다.

## 결과 및 토론

$TiO_2$ (anatase)에 담지된 V/P 혼합 산화물 촉매상에서의 1-pentene 산화반응이 먼저 1/0~1/1.1 사이에서 V/P 원자비를 변화시키며 연구되었다. 원하는 생성물인 MA 및 PA로의 선택성은 1/0.7의 V/P 원자비에서 최적의 효과를 나타냈다. 따라서 본 연구에서는 V/P 원자비를 1/0.7로 고정하고 제 3성분들 즉, Te, Sb, Bi, Mo 및 Cs를 더 첨가함으로써 MA 및 PA의 수율을 향상시키고자 하였다. 이때 제 3성분의 첨가량은  $M(\text{metal})/V$  원자비 = 1/0.05로 고정했다.  $TiO_2$ (anatase)에 담지된 일련의 V/P/M (metal) 혼합 산화물 촉매들의 산화반응 실험은 20000  $hr^{-1}$ 의 GHSV에서 반응온도를 변화시키며 연구되었으며 이 결과들을 Table 1.에 나타냈다.

V/P(1/0.7) 촉매로부터 얻어진 MA의 수율은 100%의 전환율에 도달할때(380°C)까지 계속적으로 증가하는 경향을 보여 주었으며, 100%의 전환율에서 MA로의 선택성은 35.9%로 최고값을 보여주었다. 이 조건에서 원하는 생성물들인 MA와 PA로의 선택성의 합은 41.2%였으며, 원하지 않는 부산물인 CA로의 선택성은

2.0%였다.

V/P/Te 촉매는 V/P(1/0.7) 촉매로부터 얻어진 결과들과 비교해 볼 때, 전체 온도 범위에서 CO<sub>2</sub> 및 PA로의 선택성에서 큰 감소를 보여 주었으며, CO로의 선택성에서 약간의 감소를 보여 주었다. 반면, MA로의 선택성은 큰 증가를 보여 주었으며, CA로의 선택성도 약간의 증가를 나타냈다. V/P/Te 촉매상에서의 MA로의 선택성은 V/P(1/0.7) 촉매에서와 유사하게 100%의 전환율에 도달할 때 까지 증가했으며, 100%의 전환율(360°C)에서 46.5%의 최고 선택성을 나타냈다. 그러나 이 조건에서 원하는 부산물인 PA로의 선택성은 1.1%로 V/P(1/0.7) 촉매로부터 얻어진 결과와 비교하여 크게 감소하였으며 반면, CA로의 선택성은 3.1%로 약간 증가하는 것을 알 수 있다. V/P/Sb, V/P/Bi 및 V/P/Mo 촉매상에서의 산화반응 결과는 V/P(1/0.7) 촉매와 비교할 때, 전체적으로 MA 및 CA로의 선택성 측면에서 약간의 증가와 PA로의 선택성 측면에서 큰 감소를 보여주었다. 제 3성분 첨가에 의해 얻어진 MA 및 PA로의 선택성과 관련된 최적의 결과들을 비교했을 때, 원하는 생성물로의 선택성에 미치는 효과는 Te(MA:46.5%, PA:1.1%) > Sb(MA:42.6%, PA:1.7%) > Mo(MA:40.5%, PA:1.3%) > Bi(MA:38.6%, PA:1.4%) 의 순서로 나타났다.

그러나 제 3성분으로 Cs의 첨가는 상이한 결과를 보여 주었다. Table 1에 보여주는 바와 같이 반응온도를 420°C까지 증가시켜도 1-pentene의 전환율은 47.4%로 매우 낮았다. 즉, 촉매의 활성을 크게 감소시키는 것으로 나타났다. 또한 연구된 다른 촉매계들과 비교하여 CO 및 CO<sub>2</sub>로의 전환을 크게 하는 것으로 나타났다. 상대적으로 MA로의 선택성은 낮은 값을 보였으며, PA의 형성은 관찰되지 않고 있다. 이것은 Cs의 첨가가 촉매의 활성점을 피독시키는 촉매독으로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

K. Schultheis(4) 그리고 D. Hönicke 등(5)에 의해 연구된 결과를 종합하면, 주로 PA는 반응물 1-pentene의 일부가 초기에 고리화 반응이 진행됨으로써 얻어지는 것으로 보여지며, 또한 CA는 1-pentene의 일부가 또한 초기에 methyl 기의 이동에 의해 이성화된 생성물들(methyl butenes 혹은 isoprene)을 생성시킴으로써 얻어지는 것으로 보여진다. 이때 CA는 원하지 않는 생성물이었기 때문에, 촉매 활성점 성질의 변형에 의해 구조적 이성화를 억제하는데 효과적인 제 3성분을 찾고자 하였다. 그러나 제 3성분의 첨가는 CA로의 선택성이 MA로의 선택성 증가와 함께 증가하는 결과를 보여주는 반면, PA로의 선택성을 크게 감소시켰다. 또한 촉매독으로 작용한 Cs의 첨가시에는 PA의 생성이 전혀 관찰되지 않았다.

이것은 V/P(1/0.7) 촉매의 촉매 활성점이 크게 두가지 형태가 존재하고, 그중 한 종류의 활성점에서는 MA 및 CA의 형성이 유도되며, 다른 한 종류의 활성점에서는 PA의 형성이 유도되었던 것으로 생각된다. 이 연구에서 행해진 제 3성분의 역할은 일반적으로 PA 형성을 유도하는 활성점을 방해하거나, 그 활성점이 MA 및 CA 형성을 유도하는 활성점으로 재 변형 하는데 도움을 주는 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. R. Bockler, G. Cordes and H. Smolen: *Chem.-Ing.-Tech.*, **62**, 447 (1990)
2. V. Nikolov, D. Klissurski and A. Anastasov: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33**, 319 (1991)
3. G. Centi and F. Trifiró: *Appl. Catal.*, **12**, 1 (1984)
4. K. Schultheis: Ph. D. Dissertation, Karlsruhe Univ., Karlsruhe, Germany (1993)
5. D. Hönicke and K. Griesbaum: *Chem.-Ing.-Tech.*, **54**, 497 (1982)

Table 1. Comparison of the oxidation behavior of V/P/M(metal) mixed oxide catalysts supported by TiO<sub>2</sub>(anatase)

catalyst	temp.(°C)	conversion(%)	selectivity(%)				
			CO	CO <sub>2</sub>	MA	PA	CA
V/P	290	21.7	12.4	19.7	13.7	7.2	1.3
	310	41.0	14.1	20.0	14.6	10.3	1.6
	330	69.9	15.3	19.8	16.7	13.8	2.7
	350	88.7	25.0	22.5	23.9	9.3	2.8
	370	97.4	29.2	23.4	33.2	6.0	2.3
	380	100	31.7	23.4	35.9	5.3	2.0
	390	100	34.1	25.1	34.2	4.0	1.9
V/P/Te	270	17.3	11.7	16.8	18.1	2.2	1.5
	290	37.6	15.2	18.0	24.6	2.8	2.7
	310	61.7	19.4	19.2	29.4	2.1	3.1
	330	84.0	25.0	21.5	34.6	1.6	3.3
	350	99.3	26.5	20.4	37.8	1.3	3.1
	360	100	26.8	20.0	46.5	1.1	3.1
	370	100	28.3	21.2	45.1	0.9	3.0
V/P/Cs	330	21.7	31.6	26.1	18.6		2.2
	350	29.8	31.7	26.4	22.4		2.5
	370	37.5	31.1	25.7	25.8		2.4
	390	43.5	31.3	25.3	27.1		2.4
	410	45.8	33.1	26.1	26.8		2.3
	420	47.4	35.1	24.9	27.2		2.2