《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 20, No. 5, October 1982, pp. 343—354
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

톨루엔의 氣相接觸酸化에 依한 安息香酸의 製造

徐京源・金在振・李華榮
서울大學校 工科大學 化學工學科

(1982년 4월 23일 접수)

Gas-phase Catalytic Oxidation of Toluene to Benzoic Acid

Kyung-Won Seo, Jae-Jin Kim and Wha-Young Lee
Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received; April 23, 1982)

要 約

V_2O_5와 헤테로폴리 12-몰리브도바나도燐酸($H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$)系 觸媒에 依한 톨루엔의 氣相接觸酸化反應에서 反應溫度, 空氣와 톨루엔의 混合比 및 空間速度가 主生成物인 安息香酸과 벤즈알데히드의 收率과 選擇度에 미치는 影響을 調査하였다. 安息香酸에 對한 最大選擇度는 $H_4PM_{11}V_1O_{40}$觸媒를 使用하여, 反應溫度 450°C, 空氣／톨루엔의 몰比 272, 空間速度 1585 l/hr/l-cat.에서 78%를 얻을 수 있었으며 製造된 觸媒들의 酸化力의 크기는 다음과 같았다.

V_2O_5>$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$>$H_6PMo_9V_3O_{40}$>$H_4PMo_{11}V_1O_{40}$.

또한 觸媒의 酸化反應機構에 Langmuir-Hinshelwood 槪念에 依한 酸化—還元反應機構를 適用하였다.

ABSTRACT

Benzoic acid and benzaldehyde were obtained by gas-phase catalytic oxidation of tolune over V_2O_5 and heteropoly 12-molybdovanadophosphoric acid($H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$). The effects of reaction temperature, air/toluene mole ratio, and space velocity on the yields and selectivities were investigated. With $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ catalyst, the maximum selectivity of benzoic acid, 78%, could be obtained at 450°C, with the space velocity of 1585 1/hr/1-cat. and air/toluene mole ratio 272. The oxidizing power of catalysts in this work was as follows; V_2O_5>$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$>$H_6PMo_9V_3O_{40}$>$H_4PMo_{11}V_1O_{40}$. For the catalytic oxidation mechanism, a redox reaction mechanism based upon the Langmuir-Hinshelwood approach was used.

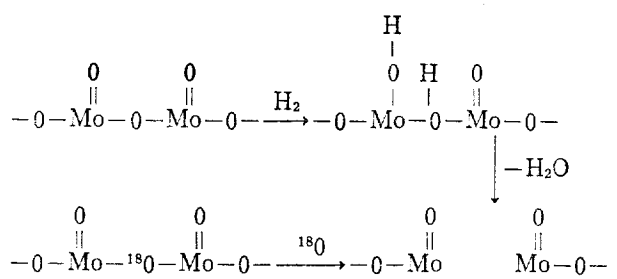
1. 緒 論

現在까지 工業化된 安息香酸의 製法은[7,15~17] 大部分이 液相에서 코발트 有機鹽을 觸媒로 使用하는 高壓工程으로서, 이들은 觸媒의 回收나 腐蝕, 生成物의 分離, 經濟性 等에 問題點이 많은 것으로 알려져 있다. 또한 氣相에서 酸化하는 境遇, 여러가지 種類의 混合觸媒들이 大部分 特許로 發表되어 있거나,[5,6,11~14] 學術的인 硏究로서 固定層 또는 流動層 觸媒에 依한 톨루엔의 酸化가 發表되어 있으나,[1~4,8~10] 安息香酸이나 벤즈알데히드의 選擇度 面에서 좋은 結果를 얻지 못하고 있다. 그러므로, 本 硏究에서는 1970年代에 이르러 올레핀 또는 알데히드의 酸化用 觸媒로[19] 關心의 對象이 되고 있는 헤테로폴리酸系 化合物들 中에서, 安息香酸 및 벤즈알데히드 製造를 爲한 톨루엔의 酸化用觸媒로 優秀하다는 V, Mo 또는 P 等이 많이 包含된 헤테로폴리 12-몰리브도바나도燐酸($H_3P_{12-n}V_nO_{40}$)系 觸媒에 依한 酸化反應과 이미 널리 알려진 V_2O_5 觸媒에 依한 酸化反應을 比較하고자 한다. 아울러, 이들 觸媒에 依한 톨루엔의 酸化反應機構를 檢討해 보고자 한다.

2. 酸化反應機構

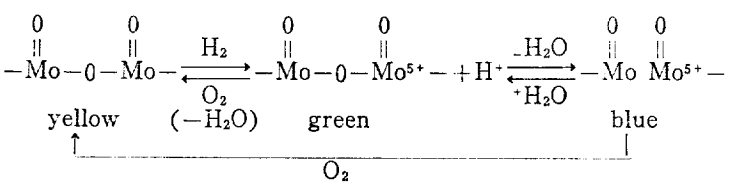
2.1. 反應機構의 豫測

헤테로폴리酸系 觸媒에 依한 酸化反應의 境遇 酸化反應에 參與하는 酸素가 格子酸素인가 또는 吸着酸素인가를 究明하기 爲한 硏究로서, H_2와 O^{18}의 利用한 酸化-還元 實驗을 行한 結果, Tsuneki는[23,24] 다음과 같은 反應機構에 依해 O^{18}이 格子酸素로 置換되는 것을 確認하여 酸化에 參與하는 酸素가 格子酸素인 것으로 主張하고 있다.



(2-1)

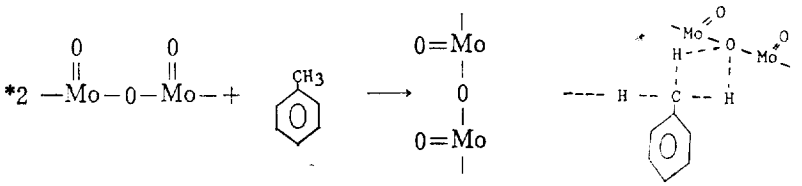
한편, 헤테로폴리酸系 觸媒를 利用하여 메타크롤레인을 酸化시킴으로써 메타크릴酸을 製造하는 反應에서도 酸化에 參與하는 酸素가 吸着酸素가 아니라 格子酸素임이 報告되고 있다.[22] 또한 몰리브덴系헤테로폴리酸 觸媒를 水素로 還元시키면 酸化數가 Mo^{6+}에서 Mo^{5+}로 減少하고, 다시 酸素로 酸化시키면 Mo^{5+}에서 Mo^{6+}로 酸化數의 增加가 일어난다.[19,22]



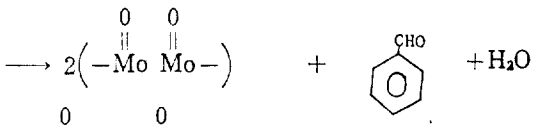
(2-2)

以上과 같은 文獻 및 實驗 結果들로부터 몰리브덴系 헤테로폴리酸 觸媒를 利用한 톨루엔의 酸化反應이나 V_2O_5를 利用한 톨루엔의 酸化反應도 反應에 參與하는 酸素가 格子酸素임이 豫測되어 다음의 反應機構가 豫想된다.

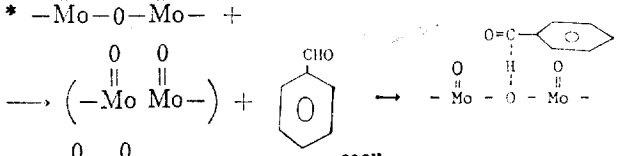
2.1.1. 몰리브덴系 헤테로폴리酸 觸媒



(2-3)

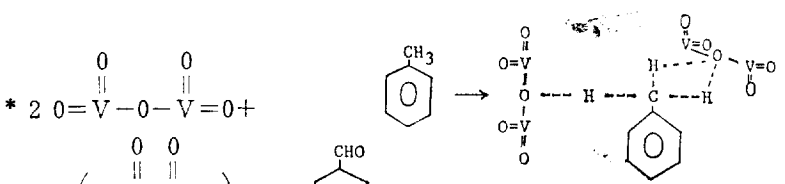


(2-4)

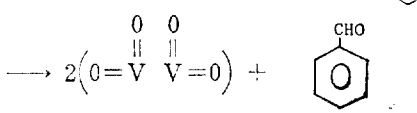


(2-5)

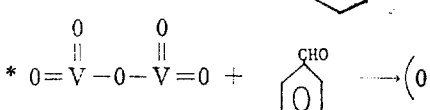
2.1.2. V_2O_5 觸媒



(2-6)



(2-7)



(2-8)

2.2. 反應速度論的 考察[21]

反應物인 톨루엔이 먼저 觸媒表面의 格子酸素와 反應하여 觸媒를 還元시키고, 反應物로 供給되는 酸素에 依해 還元된 觸媒가 再酸化된다면 酸化-還元 反應을 다음과 같이 表示할 수 있다.

$$A(g)+Cat-0 \xrightarrow{k_1} R(g)+H_2O(g)+Cat^* \quad (2\text{-}9)$$

$$O_2(g)+Cat^* \xrightarrow{k_2} Cat-0 \quad (2\text{-}10)$$

여기서, 反應氣體 中의 톨루엔 濃度를 C_A, 觸媒表面의 格子酸素 濃度를 $\bar{C}_0$라고 하면, Langmuir-Hinshelwood 槪念에 依해 (2-9)式으로 부터 酸化反應速度는 $r_A = k_1 C_A \bar{C}_0$가 되고, 酸化反應에 依해 還元된 觸媒가 再酸化되는 速度를 r_0라 하고, 酸素의 反應物 中의 濃度를 C_{O_2}, 觸媒表面에 存在可能한 格子酸素의 濃度를 $\bar{C}_M$라고 하면, $r_0 = k_2 C_{O_2}(\bar{C}_M - \bar{C}_0)$가 된다. 이때, 두 反應에 對해서 stationary steady state를 假定하면 $r_A = r_0$가 되어 r_A를 얻을 수 있다.

$$r_A = \frac{(k_1k_2\bar{C}_M)C_{O_2}C_A}{k_1C_A + k_2C_{O_2}} = \frac{kC_{O_2}C_A}{k_1C_A + k_2C_{O_2}}$$

여기서, $k = k_1k_2\bar{C}_M$ (2-11)

한편, 反應物 中의 酸素濃度가 톨루엔 濃度보다 훨씬 높고, 反應에 依한 轉換率이 낮다면 酸素의 濃度는 거의 一定하므로, 윗式(2-11)은 톨루엔 濃度만의 函數가 되고, 이의 逆을 取하면,

$$\frac{1}{r_A} = \frac{k_1}{kC_{O_2}} + \frac{k_2}{kC_A} = a + \frac{b}{C_A} \quad (2\text{-}12)$$

여기서, $a = k_1/kC_{O_2}$, $b = k_2/k$

가 된다. (2-12)式은 $1/r_A$와 $1/C_A$의 線形關係式이므로 實驗結果로 부터 얻은 $1/r_A$와 $1/C_A$로 부터 線形關係임을 確認하면 豫想한 酸化還元 反應機構를 確認할 수 있다.

2.3. 微分反應器 解析

一般的으로 微分反應器 式에 依한 解析은 10%미만의 낮은 轉換率을 갖는 反應에 對해서 適用하나, 本 硏究에서는 10%內外의 轉換率을 갖는 結果値에 對해서 解析하였다.

3. 實 驗

3.1. 觸媒의 製造

本硏究에서는 톨루엔 酸化用 觸媒로 널리 알려진 V_2O_5를 最近에 報告된 文獻에 依해서 實驗室에서 製造하고, 새로이 V, P, Mo 等이 包含된 헤테로폴리酸系 觸媒도 實驗室에서 製造하여 서로 比較하였다.

3.1.1. V_2O_5[5]

朱錫酸 25g 을 含有하는 水溶液을 80°C로 加熱한 後 V_2O_5 12.3 g을 서서히 溶解하여 朱錫酸바나듐 水溶液 100 m*l*를 製造한 다음, 이 溶液을 100°C 以下에서 서서히 乾燥시킨 後 360°C로 6 時間 以上 燒成하여 얻는다.

3.1.2. $H_4PMo_{11}V_1O_{40}\cdot xH_2O$[18]

Na_2HPO_4 7.1 g 을 蒸溜水 100 m*l*에 넣어 加熱 溶解시키고, 한편으로 m-$NaVO_4$ 7.8 g 을 100 ml의 蒸溜水에 넣어 加熱하면서 溶解시킨 다음, 두 溶液을 섞어서 常溫으로 冷却시킨다. 이 溶液에 5N-H_2SO_4 5 m*l*를 添加하여 酸性溶液으로 한 다음, $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ 133 g 을 증류수 200 m*l*에 溶解하여 두 溶液을 混合한다. 이 混合溶液에 85 m*l*의 濃黃酸을 添加하고 에틸에테르 400 m*l*를 넣에 抽出하면, 混合溶液은 세 層으로 分離되는데, 그 中에서 中間層인 헤테로폴리에테르 層을 分離하여 空氣乾燥시킨다. 乾燥된 物質에 다시 蒸溜水 50 m*l*를 넣고 減壓下에서 乾燥하여 結晶을 만들고, 이를 濾過하여 다시 蒸溜水에 溶解시킨 다음, 다시 空氣乾燥하여 얻는다.

3.1.3. $H_5PMo_{10}V_2O_{40}\cdot xH_2O$, $H_6PMo_9V_3O_{40}\cdot xH_2O$

$H_4PMo_{11}V_1O_{40}\cdot xH_2O$ 觸媒의 製造方法과 同一하나, Na_2HPO_4, $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$, m-$NaVO_3$, 에테르 等의 量만 다르며, 이때 P : Mo : V가 各各 1 : 10.97 : 1.24, 1 : 9.80 : 2.16 및 1 : 9.07 : 3.04인 Tsigdinos의 製造方法[18]을 따랐다.

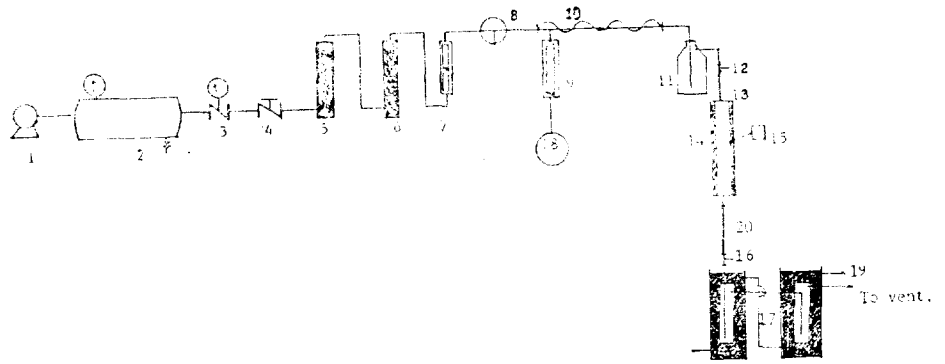
3.2. 觸媒의 構造 및 特性 分析

3.2.1. 赤外線分光分析 및 X-線回折分析[18-20,22]

實驗室에서 製造된 헤테로폴리酸系 觸媒가 實際로 Keggin 構造를 갖는지를 確認하기 爲하여 赤外線分光分析 結果, 1060 cm^{-1} 부근에서 P-O의 結合, 60cm^{-1} 부근에서 Mo = 0 및 V = 0의 結合, 860 cm^{-1}과 780 cm^{-1} 부근에서, Mo-O-Mo, Mo-O-V 및 V-O-V의 結合特性을 보여 주었고, X-線回折分析 結果, 回折角 2θ가 7~10°, 特히 $2\theta = 8°$ ($d = 11$Å)에 最大强度의 回折特性을 보여주는 典型的인 Keggin 構造의 헤테로폴리酸임을 確認할 수 있었다.

3.2.2. 熱分析

製造된 헤테로폴리酸系 觸媒들의 熱的特性을 調査하고 結晶水를 調査하기 爲하여 熱分析裝置를 利用하였으며, 그 結果는 *Table 1* 과 같다. 헤테로폴리酸系 觸媒의 特徵인 多量의 結晶水分子는 TGA(質量變化分析)의 減量曲線에서 測定된



1. Compressor
2. Air Tank
3. Pressure Regulator
4. Needle Valve
5. Scrubbing Unit with anhydrous $CaCl_2$
6. Scrubbing Unit with Caustic Soda
7. Rotameter
8. Three-Way Cock
9. Micro Feeder (continuous)
10. Vaporizer
11. Surge Tank
12. Reactant Gas Sampling Cock
13. Reactor
14. Heater
15. Temperature Regulator
16. Product Gas Sampling Cock
17. Cold Trap
18. Toluene Supply
19. Cold Water
20. Air condenser

Fig. 1. Schematic Diagram of Toluene Oxidation Unit

質量變化率로 부터 算出하였으며 80~430°C에서 四次에 걸친 結晶水의 脫水가 일어나고 620°C 近處에서 헤테로폴리酸系 化合物의 一般的인 結晶構造인 Keggin 構造의 完全破壞가 일어남을 確認하였다.

Table 1. Thermal Behavior of Heteropoly Molybdovanadophoshates

Compounds	Hydration (x/mole)	Dehydration (°C)			Decomposition (°C)	
$H_4PMo_{11}V_1O_{40}\cdot xH_2O$	33	80	120	140	440	615
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}\cdot xH_2O$	33	80	120	140	430	625
$H_6PMo_9V_3O_{40}\cdot xH_2O$	33	80	120	140	425	630

3.2.3. 表面積 測定

製造된 V_2O_5 및 헤테로폴리酸系 觸媒들의 表面積을 B.E.T 吸着裝置를 利用하여 測定한 單位質量當 表面積 및 比重은 *Table 2* 와 같다.

Table 2. Physical Properties of Catalysts

Catalyst*	Specific Surface Area (m^2/g)	Specific Gravity (g/cm^3)
V_2O_5	8.32	1.21
$H_4PMo_{11}V_1O_{40}$	10.94	1.28
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	9.4	1.14
$H_6PMo_9V_3O_{40}$	5.33	1.19

* dehydrated state after 450°C preheating

3.3. 酸化實驗 및 分析

本 研究에서 使用한 實驗裝置는 *Fig. 1* 과 같다. 壓縮空氣는 水分과 二酸化炭素 等은 無水鹽化칼슘과 苛性소다 層을 通하여 除去하였고, 톨루엔은 微量液體注入器에 依해 蒸發器에 注入되어 空氣와 함께 흐르도록 하였다. 反應器 前에 反應氣體를 分析할 수 있도록 sampler를 設置하였으며 生成物인 安息香酸을 固體狀態로 얻기 爲한 空氣冷却器를 設置한 뒤에 氣體生成物을 分析하기 爲한 sampler를 設置하였다. 反應管은 Pyrex 管(ϕ1.26cm × 46cm)을 使用하였고, 觸

媒層은 유리솜으로 支持하였다. 反應溫度는 反應管 內의 觸媒層에 熱傳帶를 넣어 溫度調節器로써 調節하였으며, 反應混合物의 空氣/톨루엔 몰比는 微量液體注入器의 速度와 空氣의 流量을 調節하여 任意로 調節하였고, 톨루엔 蒸發管의 溫度는 180°C로 維持시켰다.

氣體 反應物 및 生成物 分析은 가스크로마토그라프를 使用하였으며, 氣相 生成物 中 二酸化炭素는 活性炭을 充塡物質로 한 칼럼에서, 그 外의 氣相 有機化合物 特히 벤즈알데히드는 SE-30을 充塡物質로 한 칼럼에서 分析하였으며, 安息香酸은 大部分을 空氣冷却器에 固體狀態로 凝縮시켜 反應 完結 後에 아세톤으로 洗滌하여 定量하였고, 赤外線分光分析器를 使用하여 凝縮된 固體가 安息香酸임을 確認하였다. 톨루엔의 轉換率은 反應 前後의 試料 속의 톨루엔 濃度로부터 곧 바로 計算할 수 있었다.

4. 結果 및 討論

4.1. 觸媒의 活性

4.1.1. V_2O_5 觸媒

反應溫度의 變化 및 空氣/톨루엔 몰比變化에 對한 톨루엔 轉換率의 變化 및 安息香酸과 벤즈알데히드를 合한 全體 選擇度의 變化를 *Fig. 2*에 各各의 선택도 변화를 *Fig. 3*에 나타내었으며, 공간속도 변화에 對한 安息香酸과 벤즈알데히드 各各의 收率 變化 및 全體 選擇度 變化를 *Fig. 4*에 나타내었다.

*Fig. 2*에서 볼 수 있듯이 톨루엔의 轉換率은 溫度의 增加에 따라 增加하여, 몰比의 增加 즉 톨루엔 分壓의 減少에 따라 增加하는 傾向이 있으나 몰比가 커짐에 따라 다시 減少할 것으로 豫測된다. 이는 觸媒表面의 吸着點이 制限되어 있으므로, 주어진 空間速度에서 觸媒 表面에

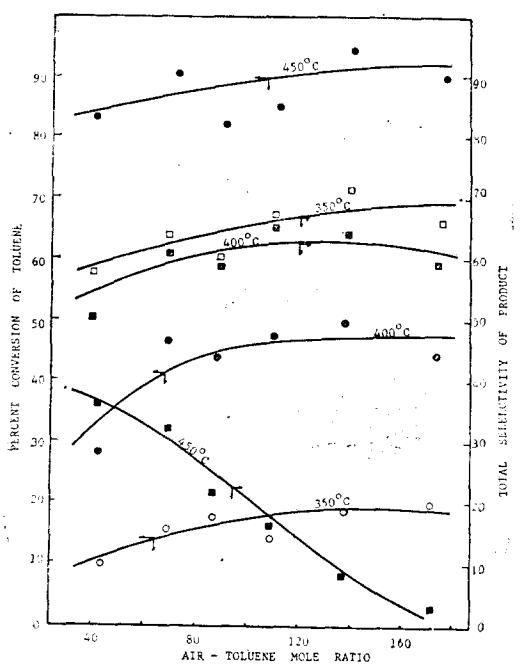


Fig. 2. Air/totuene mole ratio vs. percent conversion of toluene and total selectivity of product. V_2O_5 catalyst at space velocity, 1/hr/l-cat
●○◉ conversion,
▩□■ total selectivity

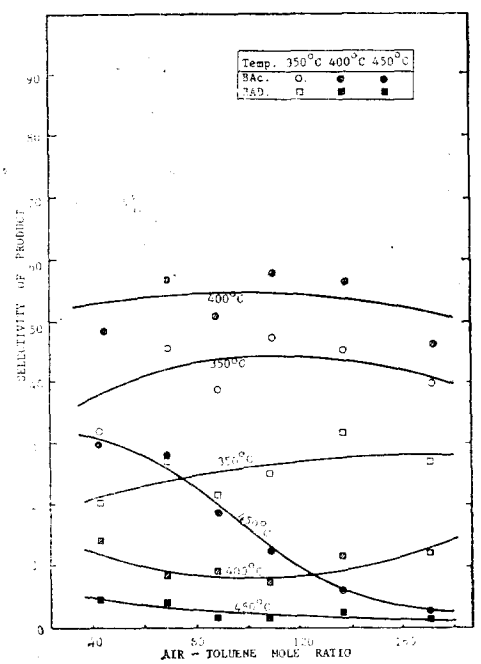


Fig. 3. Air/toluene mole ratio vs. selectivity of benzoic acid and benzaldehyde. V_2O_5 catalyst at space velocity 1585 1/hr/l-cat.

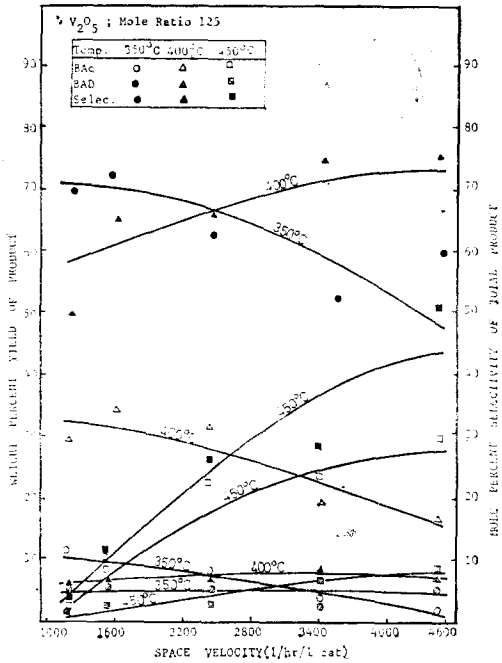


Fig. 4. Space velocity vs. weight percent yield of product and mole percent selectivity of total product. V_2O_5, Air/Tol. mole ratio 125

最大 分率로 吸着될 수 있는 톨루엔 分壓까지는 톨루엔의 分壓 減少에 따라 轉換率이 增加할 것이고, 톨루엔 分壓이 더욱 낮아지면 吸着될 수 있는 톨루엔의 分率이 톨루엔의 分壓 減少에 따라 減少하여 轉換率은 減少할 것으로 豫測된다. 安息香酸과 벤즈알데히드를 合한 全體 選擇度는 350°C일 때가 가장 높으며, 溫度 增加에 따라 減少한다. 特히, 450°C의 境遇에 몰比가 높을수록 選擇度 減少現象이 뚜렷이 나타나는데, 이는 톨루엔의 分壓減少에 따라 吸着된 톨루엔이 部分 酸化되어 벤즈알데히드나 安息香酸의 狀態로 脫着되지 않고, 完全酸化되어 二酸化炭素로 轉換되기 때문이며, 낮은 몰比 즉 톨루엔의 分壓이 높을 때 全體 選擇度가 높은 것은, *Fig. 3*에서도 볼 수 있듯이, 安息香酸의 選擇度 增加 때문인데, 이는 吸着된 톨루엔이 安息香酸까지만 部分 酸化되어 脫着되는 量이 增加하는 反面에, 完全 酸化되어 二酸化炭素로 轉換되는 量은 減少하기 때문이다.

*Fig. 3*에서 볼 수 있듯이, 주어진 反應條件에서 安息香酸의 選擇度가 벤즈알데히드의 選擇度보다 恒常 높으며, 몰比增加에 따라 最大 選擇度를 보이는 傾向이 있는데, 이로 부터 주어진 反應溫度와 空間速度에서 願하는 反應이 일어날 수 있는 反應物의 最適濃度가 存在함을 알 수 있다. 또 反應溫度가 400°C로 增加하면 安息香酸의 選擇度는 增加하고 벤즈알데히드의 選擇度는 減少하는데, 이는 溫度 增加에 따라 反應速度가 增加하여 觸媒 表面에 吸着된 톨루엔이 酸化에 依해 벤즈알데히드로 되는 것보다 더욱 酸化되어 安息香酸으로 되었다고 볼 수도 있으며, 或은 生成된 벤즈알데히드가 觸媒層을 지나는 동안 再吸着되어 安息香酸으로 再酸化되기에 適當한 反應溫度라고 해析된다. 또한 反應溫度가 450°C로 더욱 增加하면 톨루엔이 二酸化炭素로 完全 酸化되어 安息香酸 및 벤즈알데히드의 選擇度가 急激히 減少함을 알 수 있다. 結論的으로 V_2O_5 觸媒는 安息香酸으로의 選擇性이 벤즈알데히드로의 選擇性보다 높으며, 安息香酸 製造를 爲해서는 400°C 反應이, 벤즈알데히드 製造를 爲해서는 350°C 反應이 좋다.

*Fig. 4*에 나타낸 바와 같이, 空間速度가 2400 *l*/hr/*l*-cat. 以下에서는 350°C 反應이, 2400 *l*/hr/*l*-cat. 以上에서는 400°C 反應이 全體 選擇度 面에서 優勢하고, 單一反應에 依해서 安息香酸을 製造할 境遇, 空間速度가 3200 *l*/hr/*l*-cat. 以下에서는 400°C 反應이, 3200 *l*/hr/*l*-cat. 以上에서는 450°C 反應이 收率面에서 優勢하다. 反面에 벤즈알데히드의 收率은 空間速度의 變化에 敏感하지 않으며, 대체로 10wt% 미만이고, 400°C 反應이 좋다. 또 350°C와 400°C에서 安息香酸의 收率은 空間速度 增加에 따라 減少하나, 450°C에서는 空間速度 增加에 따라 增加한다. 즉 350°C와 400°C에서는 450°C보다 反應速度가 낮으므로 接觸時間이 길수록, 다시 말해 空間速度가 낮을수록 安息香酸이 많이 生成되며, 450°C에서는 接觸時間이 길수록 完全酸化가 일어나 二酸化炭素가 많이 生成되기 때문이다. 그러나 接觸時間이 짧아짐에 따라 完全酸化가 덜 일어나 安息香酸의 收率이 높아진다. 또

400°C 反應이 350°C 反應보다 安息香酸의 收率이 높은 것은 反應速度의 差異 때문이다. 벤즈알데히드의 收率도 安息香酸과 같은 傾向을 나타내며, 같은 解析을 할 수 있다.

4.1.2. $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 觸媒

反應溫度의 變化 및 空氣/톨루엔 몰比變化에 對한 톨루엔 轉換率의 變化 및 安息香酸과 벤즈알데히드를 合한 全體 選擇度의 變化를 *Fig. 5*에, 各各의 選擇度變化를 *Fig. 6*에, 空間速度 變化에 對한 안식향산과 벤즈알데히드 各各의 收率變化 및 全體 選擇度 變化를 *Fig. 7*에 나타내었다.

*Fig. 5*에서 볼 수 있듯이 톨루엔의 轉換率은 *Fig. 2*의 V_2O_5 觸媒보다 낮으나 비슷한 傾向을 보이므로 같은 解析을 할 수 있으며, 같은 反應條件에서는 V_2O_5 觸媒보다 酸化力이 낮다고 解析할 수 있다. 또 全體 選擇度는 몰比가 130 以下에서는 350°C 反應이, 130 以上 240 以下에서는 400°C 反應이, 240 以上에서는 450°C 反應이 높고, 450°C 反應에서는 몰比 增加에 따라 增加하나, 350°C와 400°C 反應에서는 몰比 增加에 따라 減少한다. 또 450°C 反應에서 몰比가 160에서 最大 轉換率을 보이는데, 이는 觸媒 表面의 吸着點이 制限되어 있으므로, 주어진 空間速度에서 觸媒 表面에 最大 分率로 吸着될 수 있는 톨루엔 分壓까지는 톨루엔 分壓의 減少 즉 몰比의 增加에 따라 轉換率이 增加하고, 톨루엔 分壓이 더욱 낮아지면 吸着될 수 있는 톨루엔의 分率이 톨루엔의 分壓 減少 즉 몰比의 增加에 따라 減少하여 轉換率이 減少하는 것으로 解析된다. 反面에 全體選擇度가 急激히 增加하는 것은 轉換率이 낮은 데 反하여 二酸化炭素로의 完全酸化보다 安息香酸으로의 部分 酸化가 優勢하기 때문이다.

*Fig. 6*에서 볼 수 있듯이, 350°C 反應에서

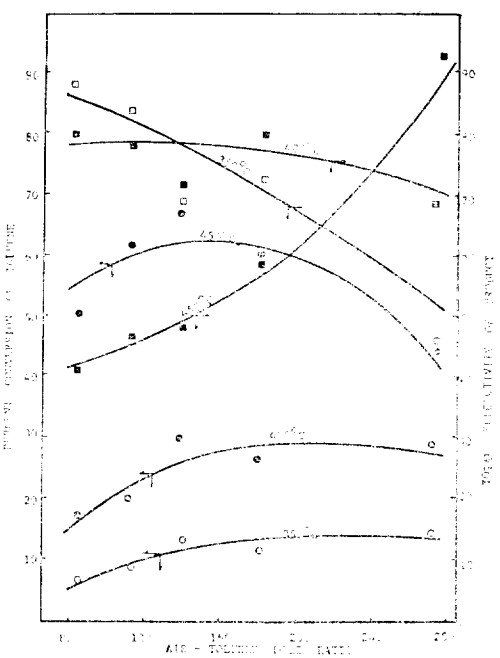


Fig. 5. Air/toluene mole ratio vs. percent conersion of toluene and total selectivity of product. $H_4PMo_{11}O_{40}xH_2O$ catalyst at space velocity, 1585 1/hr/1-cat.
●● conversion,
□■ total selectivity

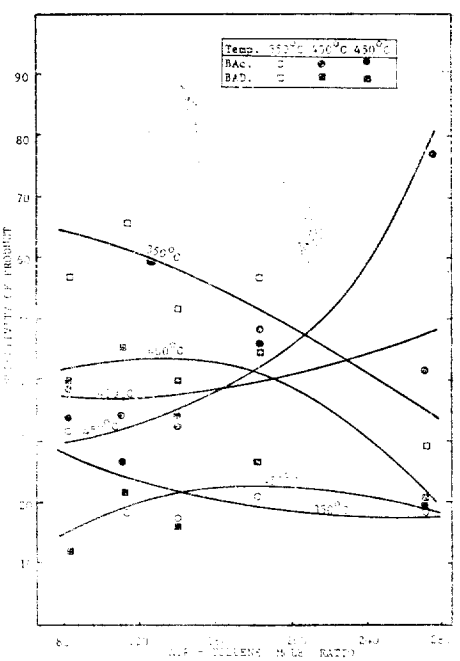


Fig. 6. Air/toluene mole ratio vs. selectity of benzoic acid and benzaldehyde. $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$·xH_2O catalyst at space velocity 1585 1/hr/1-cat.

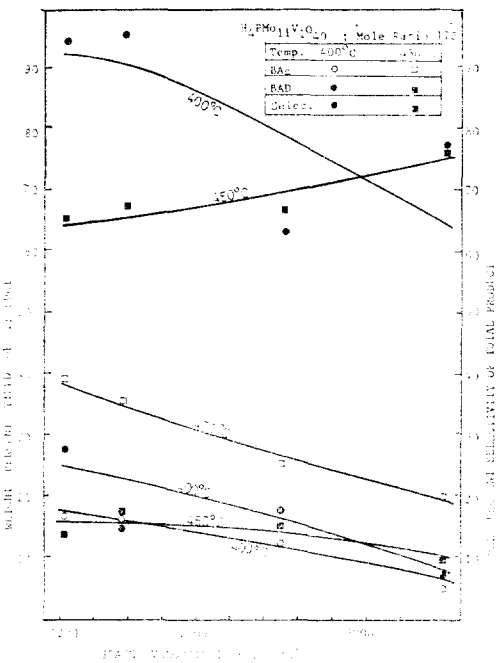


Fig. 7. Space velocity vs. weight percent yield of product and mole percent selectivity of total product. $H_4PMo_{11}V_1O_{40}xH_2O$, Air/Tol. mole ratio 172

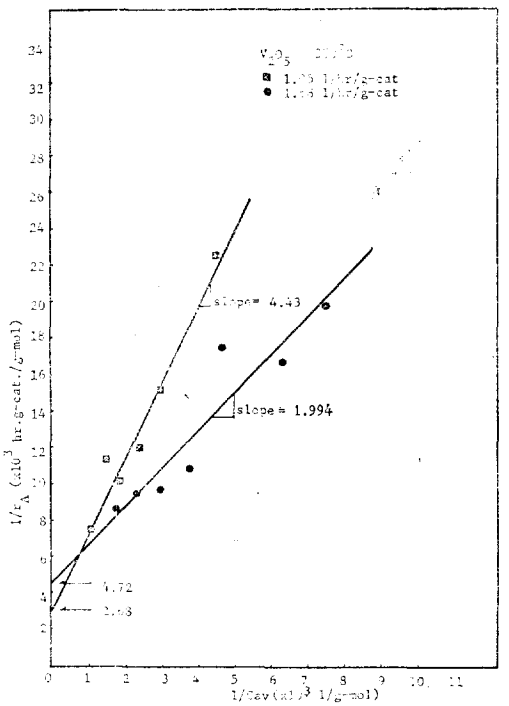


Fig. 8. $1/r_A$ vs. 1/Cav plot; V_2O_5 catalyst at 350°C with space velocity 1.05 and 1.68 1/hr/g-cat.

벤즈알데히드의 選擇度가 安息香酸의 選擇度보다 매우 높은데, 이는 벤즈알데히드로의 部分酸化力이 높은 때문이고, 反應溫度가 400°C로 增加하면 몰比 190 以下에서 벤즈알데히드의 選擇度가 安息香酸의 選擇度보다 높으나, 몰比 190 以上에서는 安息香酸의 選擇度가 더 높다. 이는 反應溫度 增加에 依해 反應速度가 增加함에 따라 酸化力이 增加하고, 또한 生成된 벤즈알데히드가 觸媒層을 지나는 동안에 安息香酸으로 再酸化되기 때문이다. 450°C에서도 安息香酸의 選擇度는 더욱 增加하고, 벤즈알데히드의 選擇度는 急激히 減少한다. 結論的으로 $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 觸媒를 利用한 安息香酸의 製造를 爲해서는 450°C 反應이, 벤즈알데히드 製造를 爲해서는 350°C에서 還流操作에 依한 反應이 좋다.

*Fig. 7*에서 볼 수 있듯이 400°C와 450°C反應에서 安息香酸과 벤즈알데히드의 收率은 空間速度의 增加에 따라 減少한다. 이는 接觸時間이 짧아지기 때문에 安息香酸과 벤즈알데히드로의 部分 酸化에 必要한 接觸時間이 減少한 結果로 解析되며, 450°C 反應이 400°C 反應보다 收率이 높은 것은 反應速度가 빠르고, 400°C 보다 450°C에서의 部分 酸化 溫度로 適當하기 때문이다.

4.1.3. $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 觸媒

*Fig. 2*의 V_2O_5觸媒와 *Fig. 5*의 $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 觸媒와 같은 反應條件인 1585*l*/hr/*l*-cat.와 350, 400, 450°C에서의 톨루엔 轉換率이 $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 觸媒보다 높았으며, 400, 450°C에서 V_2O_5 觸媒보다 낮고 350°C에서는 높았으나, 安息香과 벤즈알데히드의 收率은 모두 낮았다.

4.1.4. $H_6PMo_9V_3O_{40}$ 觸媒

앞의 觸媒들과 같은 反應條件에서, 톨루엔의 轉換率이 V_2O_5 觸媒와 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 觸媒보다 낮고, $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 觸媒보다 높았으나, 安息

Table 3. $1/r_A = a + b/C_A$ at 350°C

Catalyst	Space Velocity (1/hr/g-cat.)	a (hr.g-cat./mol)	b (hr.g-cat./1)
V_2O_5	1.05	2.68×10^3	4.43
V_2O_5	1.68	4.72×10^3	1.994
$H_4PMo_{11}V_1O_{40}$	1.46	21.63×10^3	2.049

香酸과 벤즈알데히드의 收率은 모두 낮았다.

4.2. 反應機構 解析

2章에서 豫測한 酸化-還元 反應機構를 解析하기 爲하여 轉換率이 10%內外인 實驗値는 V_2O_5 觸媒의 350°C 反應 中에 空間速度가 1.05l/hr/g-cat. 및 1.68l/hr/g-cat.인 境遇와 $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 觸媒의 350°C 反應 中에 空間速度가 1.46l/hr/g-cat.인 境遇에 얻을 수 있었다. 이들에 對한 實驗 結果値를 *Fig. 8, 9* 및 *Table 3*에 나타내었다.

*Fig. 8, 9*에서 볼 수 있듯이 $1/r_A$와 $1/C_A$의

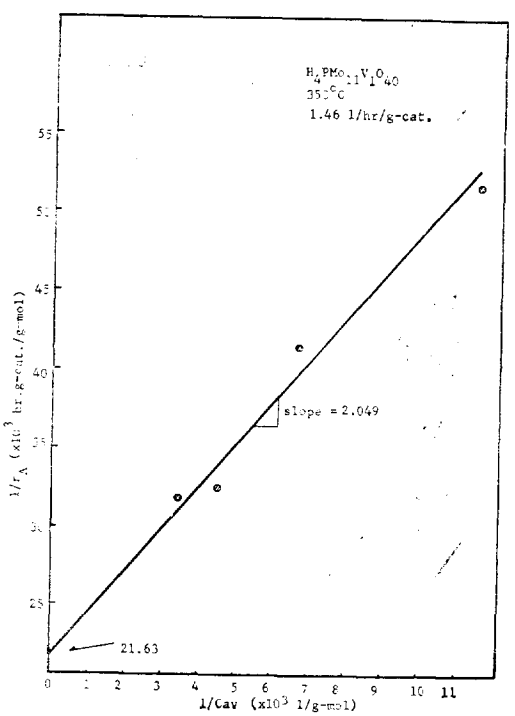


Fig. 9. $1/r_A$ vs. 1/Cav plot; $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ catalyst at 350°C with space velocity 1.46 1/hr/g-cat

사이에 線形關係式을 나타내므로, 2章에서 豫測된 酸化-還元 反應機構(redox reaction mechanism)로 解析할 수 있으며, *Table 3*으로부터 다음과 같은 反應速度式을 表示할 수 있었다.

$$r_A = \frac{C_A}{4.43 + 2.68 \times 10^3 C_A}, \quad V_2O_5,\ 350°C,\ 1.05l/\text{hr/g-cat.} \tag{4-1}$$

$$r_A = \frac{C_A}{1.994 + 4.72 \times 10^3 C_A}, \quad V_2O_5,\ 350°C,\ 1.68l/\text{hr/g-cat.} \tag{4-2}$$

$$r_A = \frac{C_A}{2.049 + 21.63 \times 10^3 C_A}, \quad H_4PMo_{11}V_1O_{40},\ 350°C,\ 1.46l/\text{hr/g-cat.} \tag{4-3}$$

5. 結 論

1. 安息香酸에 對한 最高 選擇度는 $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 觸媒의 450°C, 몰比, 272, 空間速度 1584.9/hr/l-cat.에서 78%를 보였다.

2. 單一反應 收率面에서 安息香酸만을 生成物로 할 境遇, $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 觸媒의 450°C 反應이나 V_2O_5觸媒의 400°C 反應이 좋으며, 벤즈알데히드만을 生成物로 할 境遇, $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$ 觸媒에 依한 350°C 反應이 效果的이었다.

3. 觸媒의 酸化反應機構를 Langmuir 槪念에 依한 酸化-還元 反應機構로 解析할 수 있었다.

4. 製造된 觸媒의 酸化力은 $V_2O_5 > H_5PMo_{10}V_2O_{40} > H_6PMo_9V_3O_{40} > H_4PMo_{11}V_1O_{40}$의 順이었다.

使 用 記 號

C_A Concentration of totuene(g-mole/1)

$\bar{C}_0$ Concentration of surface lattice oxygen

C_{0_2} Concentration of oxygen in the reactant gas mixture

$\bar{C}_M$ Total concentration of surfacelattice oxygen

k_1 Reaction rate constant of oxidation

k_2 Reaction rate constant of reoxidation

k $k_1k_2\bar{C}_M$

r_0 Rate of reoxidation

r_A Rate of oxidation(g-mole/hr.g-cat.)

v space velocity of reactant gas mixture

BA_C Benzoic acid

BAD Benzaldehyde

參 考 文 獻

1. R. Prasad, et al., Chem. Eng. World, **14** (1979), 61.
2. W.G. Parks and J. Katz, Ind. Eng. Chem., **28**(1936), 319.
3. W.G. Parks and R.W. Yula, Ind. Eng. Chem., **33**(1941), 891.
4. S.K. Bhattacharyya and V.K. Sharma, Indian J. of Tech., **14**(1976), 448.
5. Japan Patent 48-33740(1973)
6. 工業化學雜誌, **74**(1971), 1638.
7. C.F. Hendriks, et al., Ind. Eng. Chem., (1978), 256.
8. M. Ai, Kogyo Kagaku Zasshi, **74**(1971), 1638.
9. M. Ai and S. Sadao, J. Chem. Soc. Japan, (1972), 6.
10. R.K. Sharma and R.D. Srivastava, J. AIChE, **27**(1981), 41.
11. U.S. Patent 3,336, 373(1967).
12. U.S. Patent 3,631,204(1971).
13. U.S. Patent 3,774,262(1973).
14. U.S. Patent 3,946,067(1976).
15. Japan Patent 49-36701(1974).
16. U.S. Patent 4,088,823(1978).
17. U.S. Patent 3,790,624(1974).
18. G.A. Tsigdinos and C.J. Hallada, Inorg. Chem., **7**(1968), 437.
19. G.A. Tsigdinos, Molybdenum Chemicals, Climax Molybdenum Co., (1969).
20. J.F. Keggin, Proc. Roy. Soc. Ser., (1934), 75.
21. J.M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics," 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1981, p. 375.
22. J.J. Kim, PhD Thesis, Seoul National University, 1981.
23. H. Tsuneki, et al., Chemistry Letters, Chem. Soc. of Japan, (1978), 645.
24. H. Tsuneki, et al., Chemistry Letters, Chem Soc. of Japan, (1978), 1183.

감사

본 연구를 수행하는데에 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사를 드립니다.