

촉매反應에 의한 톨루엔으로부터 벤즈알데히드의 生成

洪 性 秀 · 李 鎬 仁
서울대학교 工科大学 工業化學科
(1983년 4월 4일 접수)

Catalytic Formation of Benzaldehyde from Toluene

Seong-Soo Hong and Ho-In Lee
*Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151, Korea*
(Received; April 4, 1983)

要 約

氣相 촉매酸化反應을 통하여 톨루엔으로부터 벤즈알데히드를 生成시켰으며 이 反應에 대한 活性도가 높은 촉매를 開發하여 最適 反應條件을 求하였다.

本 研究에서는 主촉매로서 V_2O_5 가 選擇되었으며 Bi_2O_3 가 촉매의 活性을 높이기 위하여 添加 使用되었다. 最大의 活性을 보인 촉매는 $V_2O_5 : Bi_2O_3$ mole 百分率이 80 : 20 인 것이었으며, 反應 最適條件은 反應溫度 $500^\circ C$, 空間速度 2500 l/hr/l-cat , 및 空氣/톨루엔 몰比 26 일 때이었다.

ABSTRACT

A study was performed to develop a useful catalyst and to find its optimum reaction condition for the catalytic formation of benzaldehyde from toluene through vapor phase oxidation. For this purpose, V_2O_5 was selected as a main catalyst and Bi_2O_3 was added to enhance the activity of the catalyst.

The yield of benzaldehyde was determined by analyzing the gas products produced during passing through the catalyst layer.

The following results were obtained:

1. The catalyst, whose composition is V_2O_5 80%, Bi_2O_3 20% by mole ratio, shows the highest activity.
2. The optimum reaction conditions are $500^\circ C$ of reaction temperature, 2500 l/hr/l-cat of space velocity, and 26 of air/toluene mole ratio.

1. 序 論

Toluene 을 一次原料로 하는 精密化學 系列化 製品의 中間原料는 우리나라에서 전혀 生産되고 있지 않은 實情에 있다. 特히 石炭과 石油産業에서의 副産物로서¹⁾ 풍부하게 얻어지는 toluene 의 境遇는 國內市場의 需要不足으로 逆輸出의 形便에 있다.

Toluene 의 酸化로부터 얻을 수 있는 benzaldehyde 의 製造工程을 爲한 基礎研究로서 酸化觸媒를 製造하여 이들 觸媒의 物性 및 活性을 調査하고 보다 높은 收率을 얻을 수 있도록 反應條件을 變化시켰다. toluene 의 酸化에 依한 代表的인 生成物로는 benzoic acid 와 benzaldehyde 를 들 수 있다. 또한 benzaldehyde 는 phthalic anhydride, benzyl alcohol 및 benzoic acid 로부터도 얻을 수 있으나²⁾ toluene 을 原料로 하는 것이 쉽고 費用面에서 低廉하므로 훨씬 有利하다. 또한 製造工程에 있어서도 還元³⁾과 酸化反應^{4~6)}이 있으나 酸化反應을 擇하는 것이 空氣를 直接 酸化劑로 使用할 수 있어 費用面에서도 훨씬 有利하다.

그리고 現在까지는 toluene 의 液相酸化가⁶⁾ 많이 開發되어 왔으나 高壓反應裝置로 인한 費用의 增加 때문에 氣相酸化法을 擇하는 것이 훨씬 有利하다. 따라서 本 研究에서는 지금까지의 特許나^{7~11)} 報文을^{1~6)} 基礎로 하여 benzaldehyde 生成을 爲한 酸化觸媒를 製造하고 그 特性과 活性을 調査研究하여 이를 基礎로 benzaldehyde 의 選擇度나 轉化率이 좋은 觸媒를 開發하고자 한다.

2. 實 驗

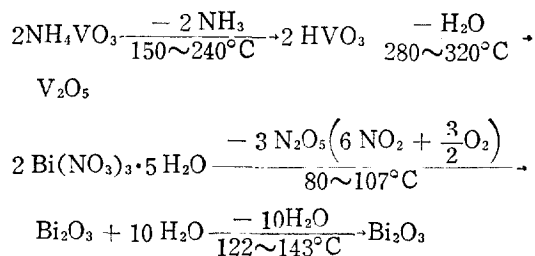
2-1. 觸媒의 製造

本 實驗에서 使用된 觸媒는 두 가지 方法으로 製造하였는데 觸媒 1에서 觸媒 5까지는 NH_4VO_3 와 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 mole ratio에 따라 나눈 뒤 各各 飽和溶液으로 만든 다음 물중탕에서 물을 완전히 蒸發시키고 電氣 oven에서 乾燥시

킨 다음 600°C 의 電氣爐에서 2時間동안 燒成시켜 實驗에 使用하였다. 그러나 觸媒 6과 觸媒 7은 直接 2時間동안 燒成시켜 製造하였다.

2-2. 觸媒의 物性

觸媒의 燒成時 氣空에 依한 觸媒表面積의 增加를 爲해 NH_4VO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 TGA 와 DTA 등 熱天稱에 依해 分析曲線을 얻어 適當한 燒成溫度를 決定하였다.



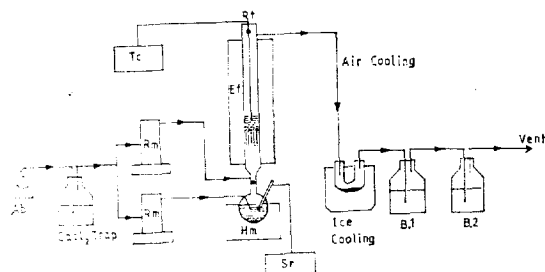
위의 反應에서 볼 수 있듯이 두 物質 모두 2회의 무게 減量이 있었다. 그러므로 燒成溫度인 500°C 는 이들 混合物의 熱分解로부터 원하는 觸媒를 製造하는데 充分한 溫度임을 알 수 있다. 또한 製造된 觸媒의 表面積 및 氣孔分布를 調査하기 爲하여 BET 裝置를 使用하였는데 여기서 求한 各 觸媒의 表面積을 Table 1에서 보여주고 있다. 물에 녹인 뒤 燒成시킨 觸媒 1, 2, 3, 4, 5, 7 보다는 直接 燒成시킨 觸媒 6의 表面積이 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 活性이 좋은 觸媒인 觸媒 3과 觸媒 6의 境遇가, 같은 組成인 觸媒 7 및 觸媒 1보다 表面積이 큰 것으로 보아 觸媒의 表面積이 活性에 影響을 주는 것을 알 수 있다.

2-3. 實驗裝置 및 方法

本 實驗에서 使用한 裝置는 Fig. 1에 보여지고 있다. 空氣噴出器에서 供給되는 空氣의 水分, CO_2 등 不純物을 精製하기 爲하여 無水의 CaCl_2 트랩을 거친다. 反應器는 Pyrex 유리관으로 製作하여 使用하였고, 反應器 上部에는 benzoic acid의 凝縮을 막기 爲해서 heating coil을 감아서 200°C 로 유지하였다. 觸媒는 精確하게 4 cc씩 反應器의 下部에 유리솜을 넣은 뒤 채웠고, 反應시작 前에 觸媒內의 不純物을 除去하기 爲하여 反應溫度에서 2時間 以上 空氣를 불어

Table 1. The physical properties of various catalysts.

Catalyst	Composition(Mole Ratio)	Color	Density(g/cc)	Surface Area(m ² /g)
Catalyst 1	V ₂ O ₅	dark yellow	0.744	2.64
Catalyst 2	V ₂ O ₅ +Bi ₂ O ₃ (9:1)	bright yellow	0.812	2.52
Catalyst 3	V ₂ O ₅ +Bi ₂ O ₃ (8:2)	bright yellow	1.414	1.69
Catalyst 4	V ₂ O ₅ +Bi ₂ O ₃ (7:3)	bright yellow	1.377	1.51
Catalyst 5	V ₂ O ₅ +Bi ₂ O ₃ (6:4)	bright yellow	1.500	0.48
Catalyst 6	Calcinated V ₂ O ₅	dark yellow	0.728	7.79
Catalyst 7	Cal. V ₂ O ₅ +Bi ₂ O ₃ (8:2)	dark yellow	1.245	1.14



Ab : Air Blower

Rt : Reactor

Hm : Heating Mantle and Carburetor

Rm : Rotameter

Ef : Electric Furnace

Sr : Sensitive Relay and Magcon Regulator

Tc : Temperature Controller with Thermocouple

B.1, B.2 : Absorbing Bottles of CO₂

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

넣으면서 乾燥시킨 다음 catalytic activity level 을 安定化시키기 위해서 生成物의 分析 前에 적어도 4時間 以上 空氣-toluene 混合物을 反應溫度를 유지하면서 通過시킴으로써 活性化시켰다. 各 反應時間은 30 分으로 하였고, 氣體試料의 採取量은 0.4 cc 씩으로 하였다.

2-4. 生成物의 分析方法¹²⁾

生成物들의 定性, 定量分析을 爲하여 氣體크로마토그래피를 使用하였으며 充填物質로는 有機物 分析을 爲한 GE-SE 30 을, CO₂分析을 爲한 activated charcoal 을 使用하였다. 또한 生成物들의 定性分析을 GC-MS 로 確認하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 實驗結果

3-1-1. V₂O₅-Bi₂O₃ 몰比率의 影響

V₂O₅와 Bi₂O₃의 몰比率에 따른 benzaldehyde 의 收率의 變化를 Fig. 2 에서 보여주고 있다. 最大의 收率을 나타내는 것은 Bi₂O₃의 몰比率을 20%로 섞어 製造한 촉媒 3의 境遇이다. 그러나 Bi₂O₃를 40%以上 섞어서 使用하면 촉媒의 活性이 급격히 減少하였다. V₂O₅만을 使用한 촉媒보

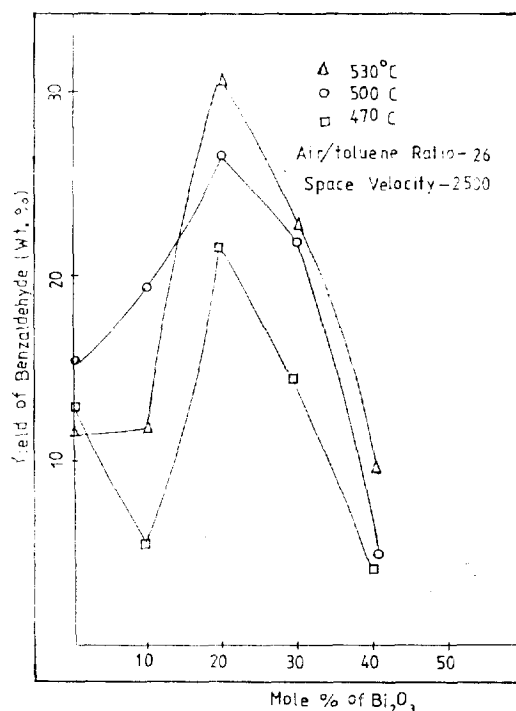


Fig. 2. Effect of catalyst composition on the yield of benzaldehyde

다 適當量의 Bi_2O_3 를 添加함으로써 benzaldehyde의 收率이 增加한 것을 알 수 있다. 即 Bi_2O_3 가 添加됨으로써 觸媒의 活性이 增加되었으며 이는 Bi_2O_3 가 助觸媒의 役割을 한다는 것을 나타낸다. 이것은 Bi_2O_3 를 添加함으로써 觸媒內 電子들의 일함수를 變化시켜 活性을 增加시키는 것으로 생각되며 뒤의 考察에서 다시 論議할 것이다.

3-1-2. 反應溫도의 影響

benzaldehyde의 收率에 對한 反應溫도의 影響을 Fig. 3에서 보여주고 있는데 觸媒 1과 觸媒 2를 除外하고는 反應溫度가 增加함에 따라서 benzaldehyde의 收率이 增加하고 있다. 530°C 以上の 溫度에서는, 反應器인 Pyrex 유리관의 軟化點 以上이므로, 實驗을 遂行하질 못하였으나 完全酸化에 依한 CO_2 의 生成이 크게 增加할 것으로 생각된다. 觸媒 1과 觸媒 2의 境遇는 530°C 에서 觸媒의 活性이 떨어졌다. 이는 觸媒 1과 觸

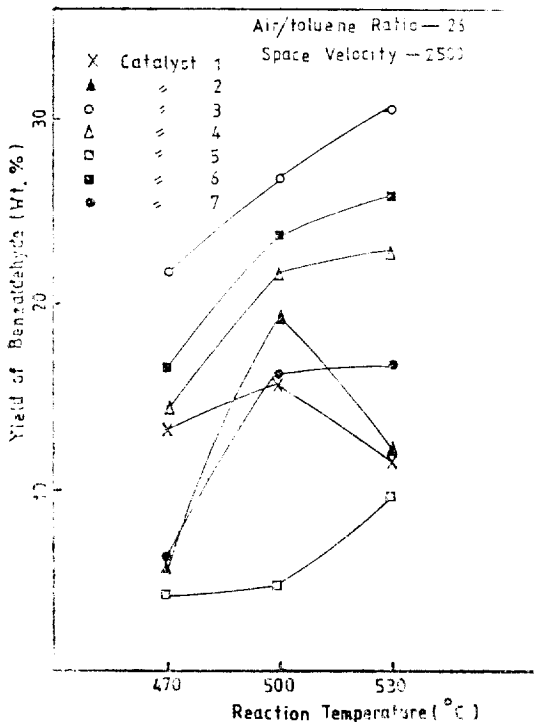


Fig. 3. Effect of temperature on the yield of benzaldehyde on various catalysts

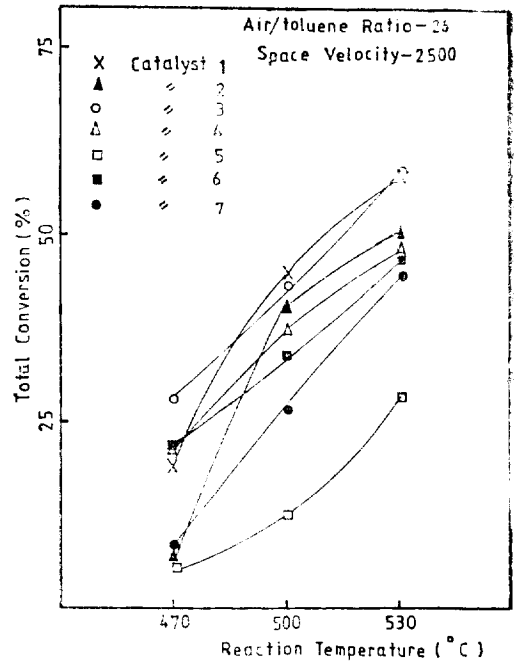


Fig. 4. Effect of temperature on the total conversion on various catalysts

媒 2는 V_2O_5 의 濃比率이 큰 觸媒인데 反應後 觸媒의 色이 變하는 것으로 보아 높은 溫度에서는

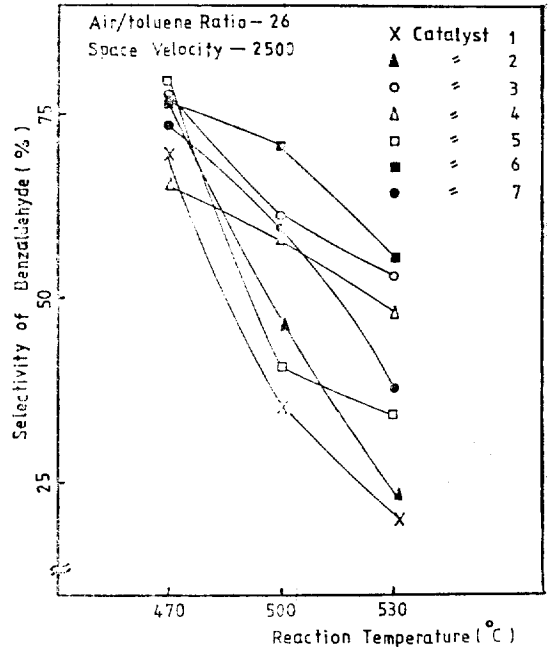


Fig. 5. Effect of temperature on the selectivity of benzaldehyde on various catalysts.

不安定한 것을 알 수 있고 또한 이것은 530°C에서, 生成된 benzaldehyde의 酸化에 의해 CO₂를 生成한 것으로 생각된다.¹⁾

Fig. 4에서는 全體轉化率에 미치는 溫度的 影響을 나타낸 것인데 溫度的 增加에 따라서 모든 觸媒에서의 全體轉化率이 크게 增加하는 것으로 나타났다. 이것은 530°C에서 CO₂의 生成이 크게 增加하는 것으로 보아 說明할 수 있다.^{1), 14)}

Fig. 5에서는 溫度的 增加에 따른 benzaldehyde의 選擇度を 나타내고 있다. 反應溫度가 낮아짐에 따라 benzaldehyde의 選擇度の 값이 커지고 있는데, 이는 낮은 溫度에서는 反應의 生成物中 상당한 部分을 차지하는 CO₂의 生成量이 극히 줄어들게 되어 選擇度の 값이 커지고, 높은 溫度에서는 CO₂의 生成量이 크게 增加함으로써 選擇度の 값이 떨어지기 때문으로 생각된다. 以上에서 보듯이 反應溫度를 500°C로 하는 것이 適當하다.

3-1-3. 反應物 流入速度的 影響

Fig. 6에서는 反應物의 流入速度가 benzaldehyde의 收率에 미치는 影響을 보여주고 있다. 反應物의 流入速度가 2500 l/hr/l-cat일 때 가

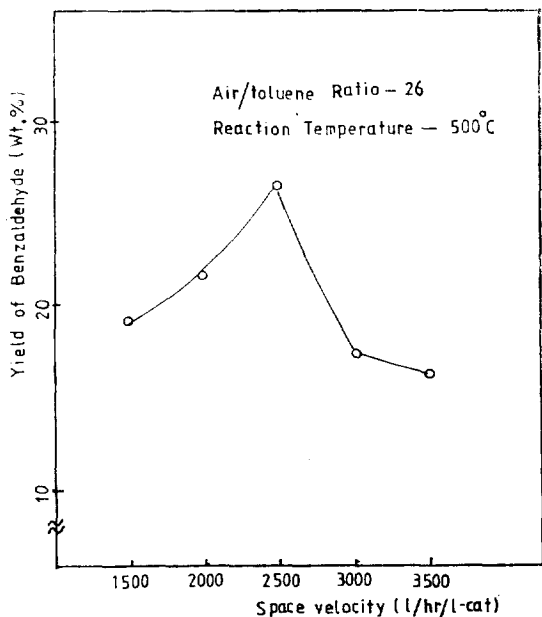


Fig. 6. Effect of space velocity on the yield of benzaldehyde on catalyst 3

장 높은 값을 보여주고 있는데, 이것은 反應物의 流入速度가 낮은 部分에서는 接觸時間이 길어지므로 CO₂의 生成量이 增加하고 따라서 benzaldehyde에로의 選擇도가 減少하고, 反應物의 流入速度가 큰 部分에서는 接觸時間이 짧으므로 全體轉化率이 減少하여 benzaldehyde의 生成量이 줄어들므로 benzaldehyde의 收率이 낮아지는 것으로 생각된다.

3-1-4. 空氣/toluene 몰比率의 影響

가장 活性이 좋은 觸媒 3의 境遇, 空氣/toluene 몰比率에 따른 benzaldehyde의 收率의 變化를 Fig. 7에서 보여주고 있다. 낮은 空氣/toluene 몰比率의 값인 26에서 높은 收率을 보여주고 있다. 反應溫度가 變해도 最大의 收率을 주는 空氣/toluene 몰比率의 값은 變하지 않는 것을 알 수 있고, 空氣/toluene 몰比率에 따른 全體轉化率과 benzaldehyde의 選擇度の 값은 역시 낮은 空氣/toluene 몰比率에서 높은 값을 나타내지만 benzaldehyde의 收率에 미치는 影響 만큼은 크질 않다.

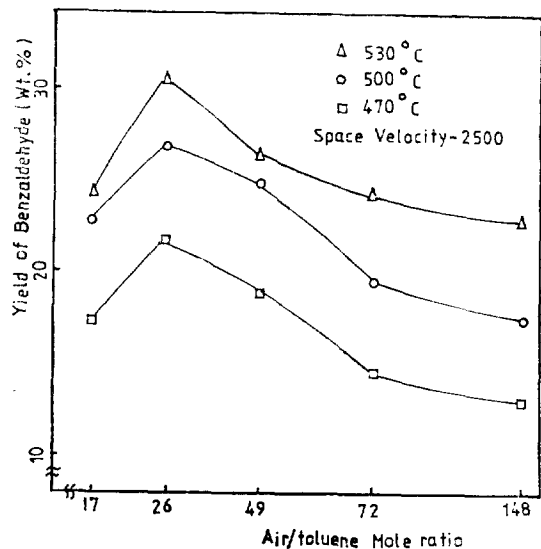


Fig. 7. Effect of air/toluene ratio on the yield of benzaldehyde on catalyst 3

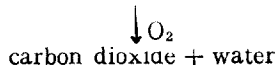
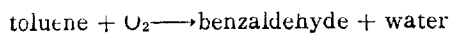
3-1-5. 副反應物의 生成

副反應物로서는 大部分 CO₂가 차지하고 높은

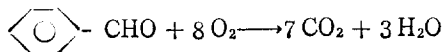
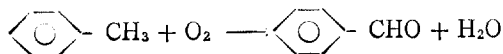
溫度에서 熱分解反應으로 인해 少量의 benzene 이 생겼으며 benzoic acid 가 역시 높은 反應溫度에서 少量 생겼다. 그러나 CO₂의 境遇는 反應溫度에 더욱 敏感하여 530°C의 境遇 많은 量의 CO₂가 生成되어 benzaldehyde의 選擇度を 떨어뜨렸다.

3-2. 考 察

1. K.E. Reddy等¹⁴⁾ 依하면 toluene의 酸化反應에서 benzaldehyde의 生成이 可能한 反應機構를 3가지로 나누었다. 本實驗에서는 CO₂의 生成量이 많지 않고 觸媒層이 反應器 下部에 位置하고 있으므로 生成된 benzaldehyde가 二重酸化에 依해 CO₂를 生成하는 것으로 생각된다. 卽 連續反應機構로



라고 說明할 수 있고, 化學反應式으로 表示하면 아래와 같이 된다.



또한 觸媒의 反應機構를 說明한다면, V₂O₅에 添加된 Bi₂O₃가 助觸媒로서 役割을 한다는 것을 S.K. Bhattacharyya 등도¹⁵⁾ 主張하였다. 卽 V⁺⁵가 toluene과 反應하여 V⁺⁴로 還元되고 V⁺⁴에 Bi⁺³가 添加되어 Bi⁺³은 V⁺⁴를 V⁺⁵로 酸化시키고 자신은 還元된 Bi⁺³의 狀態로 된다. 또한 還元된 Bi⁺³은 O₂와 反應하여 다시 Bi⁺³狀態로 된다. 이것으로 보아 Bi₂O₃는 觸媒內의 電子들의 일함수에 變化를 주어 收率을 增加시키는 것으로 생각된다.

2. 觸媒의 製造方法에 따라 觸媒의 活性이 크게 差異가 있다. S.K. Bhattacharyya等이¹⁵⁾ 製造한 fused V₂O₅의 境遇 豫備實驗에서 活性이 극히 낮았다. 이것은 表面積이 燒成시켜 製造한 觸媒보다 훨씬 작았고 active site의 數가 훨씬 적은 것으로 思料된다. 本實驗에서는 모든 觸媒를 燒成시켜 製造하였는데 NH₄VO₃를 물에 녹이지 않고 電氣爐에서 直接 燒成시킨 觸媒 6의

境遇가 觸媒 1보다 活性이 좋았다. 이것은 直接 燒成시킨 觸媒 6의 境遇가 觸媒 1보다 表面積이 훨씬 크고 氣孔構造가 發達되어 있기 때문이다. 즉 NH₄VO₃를 물에 녹임으로써 表面積이 줄어들고 氣孔의 크기가 줄어들기 때문이다.¹⁵⁾ 또 NH₄VO₃와 Bi(NO₃)₃·5H₂O를 물에 녹이지 않고 電氣爐에서 直接 燒成시켜 製造한 觸媒를 豫備實驗에서 行하였으나 活性이 낮아 2%以下の benzaldehyde가 生成되었다. 이것은 V₂O₅表面에 Bi₂O₃가 붙어 있지 않아 助觸媒로서의 役割을 한다고 볼 수 없기 때문이다. 또한 support를 使用하여 完全酸化反應과 部分酸化反應의 關聯性を 더욱 研究할 必要가 있다.¹⁶⁾

3. BET 裝置로 求한 氣孔 分布曲線에 依하면 觸媒 3의 境遇, 大部分의 氣孔(75%)은 반지름이 26~33 Å에 集中的으로 分布되어 있는데 반하여 나머지 觸媒들의 氣孔은 반지름이 24 Å以下에 比較的 廣範圍하게 分布되어 있다. 이것으로 보아 觸媒 3에서는 生成物과 反應物이 觸媒의 氣孔과 特別한 低抗力없이 自由로 氣孔을 通하여 觸媒의 活性點(active site)에 吸脫着될 수 있으나, 活性이 나쁜 觸媒의 境遇에는 氣孔의 반지름이 작으므로 觸媒의 活性點에 生成物과 反應物이 吸脫着하기 相對的으로 힘들을 보여준다. 卽 氣孔 分布曲線으로서도 觸媒 3의 活性이 큰 것을 알 수 있다.

4. 結 論

1. Bi₂O₃는 助觸媒로서 作用하고 있고, NH₄VO₃와 Bi(NO₃)₃·5H₂O를 물比率로 80 : 20으로 섞어 물에 溶解시킨 뒤 乾燥 燒成시켜 製造한 觸媒 3이 活性이 가장 좋았다.

2. 反應溫度는 500°C, 空氣/toluene 물比率 26, 그리고 反應物의 流入速度가 2500 l/hr/l-cat 일 때 benzaldehyde의 收率이 가장 높았다.

5. Appendix

○ 反應物의 流入速度(space velocity)=單位 부피의 觸媒당 單位時間동안 지나가는 標準狀態

에서의 乾燥空氣와 toluene 증기의 混合氣體의 부피(單位는 l/hr/l-cat)

○ 轉化率, %

$$= \frac{\text{生成物로 轉換된 toluene의 gm 수}}{\text{通過된 toluene의 gm 수}} \times 100$$

○ 特定 生成物の 選擇度, %

$$= \frac{\text{特定 生成物로 轉換된 toluene의 gm 수}}{\text{部分 및 完全酸化에 의해 轉換된 toluene의 gm 수}} \times 100$$

○ 特定 生成物の 收率, %

$$= \frac{\text{特定 生成物로 轉換된 toluene의 gm 수}}{\text{通過된 toluene의 gm 수}} \times 100$$

○ 空氣/toluene의 몰比率

$$= \frac{\text{反應 混合氣體中の 空氣의 몰수}}{\text{反應 混合氣體中の toluene의 몰수}} \times 100$$

6. 參考 文獻

1. V.K. Sharma and S.K. Bhattacharyya, Indian J. Technology, **14**(1976), 488.
2. R. Prasad, N.S. Garg and Uma Shran-ker, C.E.W., **15**(1979), 61.
3. Kirk-Ohrmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Vol.3, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, p.362.
4. 相衛, 工化 **73**(1970), 946.
5. 相衛, 工化 **74**(1971), 1636.
6. S.K. Bhattacharyya and I.B. Gultai, Indian Eng. Chem., **50**(1958), 1719.
7. H.A. Cyba, U.S. Patent, 3,714,263(1973).
8. Jack Kwiatek and H.M. Jawad, U.S. Patent, 3,946,067(1976).
9. Zanichi Yoshida, et al., U.S. Patent, 3,336,376(1974).
10. S.N. Massic., U.S. Patent, 3,775,472(1974).
11. J.H. Sinfelt and H.F. Barnett, U.S. Patent, 3,989,674(1976).
12. H.M. McNair and E.J. Bonelli, "Basic Gas Chromatography," 5th ed., Varian Aero., 1969, p.150.
13. L.Y. Margolis, Adv. Catalysis, **14**(1963), 429.
14. K.V. Reddy and L.K. Doraisway, Chem. Eng. Sci., **24**(1969), 1415.
15. 신윤경, "정량분석", 등명사, 1978, p.318.
16. W.G. Parks and J. Katz, Ind. Eng. Chem., **33**(1941), 891.

感 謝

本 研究의 遂行을 爲하여 研究費를 支援하여 준 韓國科學財團에 感謝를 드리며, 本 研究의 처음부터 끝까지 物心兩面으로 도와 주시고 激勵해 주신 서울大學校 工科大學 化學工學科 李華榮 教授님께 깊은 고마움을 전합니다.

