

## 여러가지 混合 金属酸化物 触媒上에서의 톨루엔의 氣相 酸化反應

李根大 · 李鎬仁

서울대학교 工科大学 工業化学科

(1983년 2월 20일 접수 ; 1983년 10월 12일 채택)

## Gas Phase Oxidation of Toluene on Various Mixed Metal Oxide Catalysts

Gun-Dae Lee and Ho-In Lee

*Department of Chemical Technology, College of Engineering,  
Seoul National University, Seoul 151, Korea*

(Received 20 February 1983 ; accepted 12 October 1983)

### 要 約

여러가지 混合 金属酸化物 触媒上에서 toluene으로부터 benzaldehyde로의 氣相 酸化反應을 研究하였다. 모든 触媒에 있어서  $V_2O_5$ 가 主触媒로 使用되었으며, 또 다른 여러가지 轉移金属 酸化物이 助触媒로 選擇되어졌다. 各 触媒의 物理的 性質과 活性을 調査하였다. 生成物은 氣體크로마토그래피로 分析하였으며 主生成物은 benzaldehyde와  $CO_2$ 이었다.  $V_2O_5 - CuO$ 와  $V_2O_5 - ZnO$ 触媒가 높은 活性을, 반면에  $V_2O_5 - Fe_2O_3$ 와  $V_2O_5 - Cr_2O_3$ 가 比較的 낮은 活性을 지닌 것으로 나타났다. 또한  $V_2O_5 - CuO$ ,  $V_2O_5 - ZnO$ 가 toluene의 部分酸化에 의한 benzaldehyde로의 選擇度を 增加시키는 傾向을 보이는 반면,  $V_2O_5 - Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5 - MoO_3$ ,  $V_2O_5 - WO_3$  등이 toluene의 完全酸化에 의한  $CO_2$ 로의 選擇度を 增加시키는 傾向을 나타내었다.

**Abstract**— Vapour phase oxidation of toluene to benzaldehyde was studied on various mixed metal oxide catalysts. For all catalysts, vanadium pentoxide was used as a main catalyst and some transition metal oxides were selected as co-catalysts. The physical properties and activity of each catalyst have been investigated. The products were analyzed by gas chromatography and the main products were benzaldehyde and carbon dioxide.

It has been found that  $V_2O_5 - CuO$  and  $V_2O_5 - ZnO$  catalysts have high activity whereas  $V_2O_5 - Fe_2O_3$  and  $V_2O_5 - Cr_2O_3$  relatively low one. It is also observed that  $V_2O_5 - CuO$  and  $V_2O_5 - ZnO$  show a trend to enhance the selectivity of benzaldehyde due to prevailing partial oxidation, whereas  $V_2O_5 - Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5 - MoO_3$  and  $V_2O_5 - WO_3$  show a trend to enhance that of carbon dioxide, which suggests that complete oxidation of toluene occurs mainly on these catalysts.

## 1. 序 論

Toluene으로부터 轉換될 수 있는 物質中의 하나인 benzaldehyde는 오늘날 工業的으로 重要한 物質이며 이것은 toluene뿐만 아니라 다른 여러 物質들로부터 여러가지 方法을 통하여 얻어질 수도 있다[1]. 그러나 이러한 여러가지 方法中에서도 toluene의 直接酸化에 의해서 benzaldehyde를 얻는 方法에 있어서는 空氣를 酸化劑로 利用할 수 있고 또 比較의 좋은 純度의 生成物을 얻을 수 있다는 長點을 지니고 있으므로 이러한 直接酸化法이 가장 適切하다고 할 수 있다.

이와같은 酸化反應에는 効率的인 触媒가 많이 使用되고 있으며 주로 混合 金屬酸化物 触媒가 많이 選擇되고 있다.

toluene의 氣相酸化 触媒反應에 대한 研究는 오래 전부터 始作되어 오늘날에도 世界 各國에서 여러 種類의 研究가 進行되어 왔으며[2-7] 最近에는 많은 特許로도 發表되어 있다[8-10]. 이러한 触媒反應의 研究에 있어서, Parks와 Yula[4]는 toluene의 酸化反應에서 Mo, W, Zr 金屬酸化物이 benzaldehyde의 生成에 有利한 触媒라 하였고 Huitema와 Brown[2]은 이러한 反應에서 Sn, Bi 등의 金屬 vanadate가 注目할 만한 活性을 가지고 있다고 하였다. 그리고 Mamoru[11-12]는  $\text{MoO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  触媒上의 toluene의 酸化反應에서  $\text{MoO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 에  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 添加되면 触媒의 活性이 增加한다고 하였다. 또 Bhattacharyya와 Sharma[13]에 의하면  $\text{V}_2\text{O}_5$ 에 適切한 몰比率로  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 添加되면 触媒의 活性이 增加하게 되고 다시  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  混合触媒에  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  등이 少量으로 添加더라도 触媒의 活性이 變한다고 하였다. 즉  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  添加의 境遇는 活性이 增加를 나머지 金屬酸化物의 添加의 境遇는 活性의 減少를 일으킨다고 發表하였다. 그리고 이들은[14]  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  触媒에 있어서,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 는 反應物의 酸化에 의해  $\text{V}^{+5} \rightarrow \text{V}^{+4}$ 로 還元된  $\text{V}^{+4}$ 를 다시 酸化시키는 役割을 한다고 主張하였다. 또 Hedvall[15]은 混合 金屬酸化物에서의 活性의 增加는 結晶格子內의 構造變化에 의한 것이라 하였다.

本 研究에서는 混合 金屬酸化物 触媒上에서의 氣相 酸化反應을 통하여 toluene으로부터 benzaldehyde를 얻는 過程, 特히 触媒活性에 미치는 助触媒의 役割에 대한 研究에 重點을 두었다.

## 2. 實 驗

### 2-1. 触媒의 選擇

toluene의 氣相酸化 触媒反應으로부터 benzaldehyde를 主生成物로 만드는 金屬酸化物 触媒中에서 一般的으로 活性이 뛰어난 것으로 알려진  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 主触媒로 하고, 轉移金屬中에서 週期律表上的 4週期 VI B~II B族 金屬과 5~6週期 VI-B族 金屬을 Fig. 1과 같이 擇하여 그 酸化物을 助触媒로 한 混合 金屬酸化物을 触媒로 使用하였다. 여기서 触媒로 使用한 金屬들은 經濟的인 面 등 여러가지 實用的인 面에서 有利한 金屬이며, 또 이러한 規則的인 触媒의 選擇은 金屬의 週期律表上的 位置와 그 金屬의 触媒로서의 役割과의 相互 關聯性을 찾기 위한 것이었다.

V-B	VI-B	VII-B	VIII-B		I-B II-B	
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu Zn
	Mo					
	W					

Fig. 1. Transition metals of which oxides are used as catalysts.

### 2-2. 触媒의 製造

主触媒와 助触媒의 몰比率는 予備實驗을 통하여 效果的인 것으로 나타난 7:3으로 하였다. 이러한 金屬酸化物 触媒의 製造에 있어서 各各의 金屬酸化物을 製造하기 위한 出發物質로서는 다음과 같이 擇하였다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 는  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ 는  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ 는  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , 그 외 金屬(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)의 酸化物은 各 該當金屬의 室酸鹽을 出發物質로 하였다. 이렇게 選擇한 出發物質들은 主触媒와 助触媒로 使用되는 金屬의 出發物質들이 共通的으로 녹을 수 있는 適當한 溶媒( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 와 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo의 鹽을 混合할 境遇는 蒸溜水,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 와  $\text{H}_2\text{WO}_4$ 의 境遇는 15N  $\text{NH}_4\text{OH}$ )를 擇하여 두 가지를 한꺼번에 녹여 溶液을 만든後, 溶媒를 蒸發시키고( $100^\circ\text{C}$ ) 다시 乾燥器에서 溶媒를

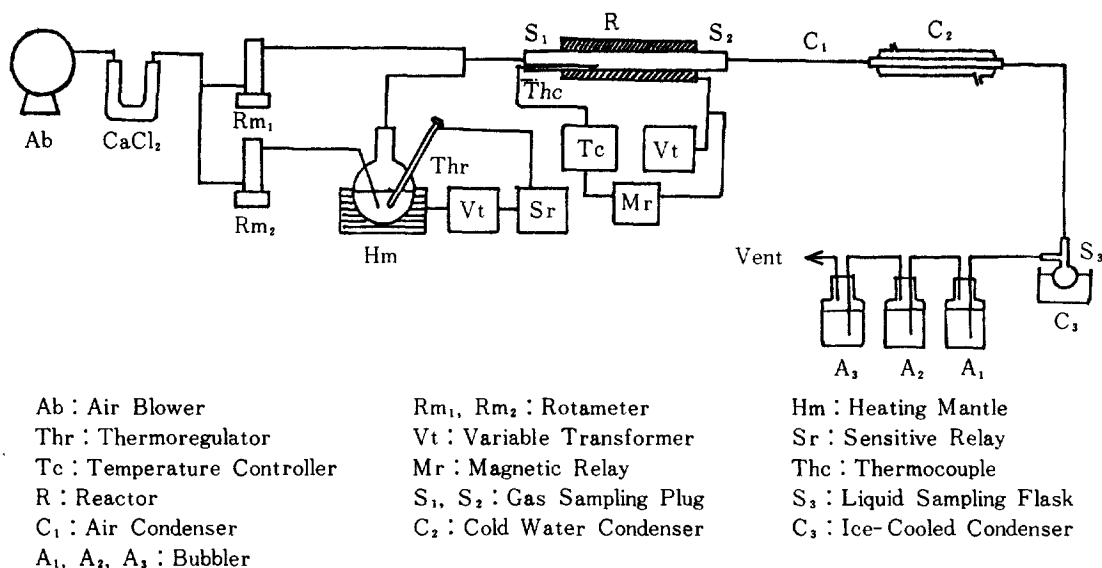


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

完全히除去시킨 다음 (150°C, 2時間) 電氣爐에 넣어 熱天稱을 利用하여 決定한 燒成溫度 (500°C)에서 4時間동안 燒成시켜 製造하였다. 以上과 같은 方法으로 製造한 10가지 觸媒의 物理的 性質은 Table 1과 같다. 이 때 觸媒의 表面積 測定에는 BET裝置 (77K에서 窒素 利用)를 利用하였다.

### 2-3 實驗裝置 및 方法

本 實驗에서 使用한 實驗裝置의 大略의인 構成은 Fig. 2에 圖示한 바와 같다.

觸媒는 微細한 粉末로 粉碎한 後, Table 1의 密度를 利用하여 부피가 4cc 되게끔 무게를 秤量하여 Pyrex로 된 反應器 内部에 充填시켰으며, 反應時間은 30分으로 하였고 氣體 採取時에는 gas syringe (Terumo Micro Syringe MS-GAN100, 1.0ml 容量)를 使用하여 0.6cc씩 採取하였다. 또 反應을 始作하기 前에 觸媒內에 存在하는 水分等 不純物을 除去하기 爲해 反應溫度에서, 反應器에 充填된 觸媒層에 乾燥한 空氣를 2時間以上 通過시켰으며, 觸媒活性의 程度를 安定化시키기 爲해서는 生成物을

Table 1. Physical properties of various catalysts.

catalyst	composition (mole ratio)	color	density (g/cc)	specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	orange yellow	0.74	2.64
2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7:3)	dark yellow	0.63	1.22
3	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +MnO <sub>2</sub> (7:3)	brown yellow	0.61	1.67
4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7:3)	yellow	0.83	1.39
5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CoO (7:3)	yellow	0.83	5.51
6	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NiO (7:3)	dark yellow	0.59	3.38
7	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CuO (7:3)	brown yellow	0.57	0.86
8	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ZnO (7:3)	yellow	0.45	2.39
9	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +MoO <sub>3</sub> (7:3)	dark yellow	0.92	1.12
10	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +WO <sub>3</sub> (7:3)	dark yellow	1.17	0.75

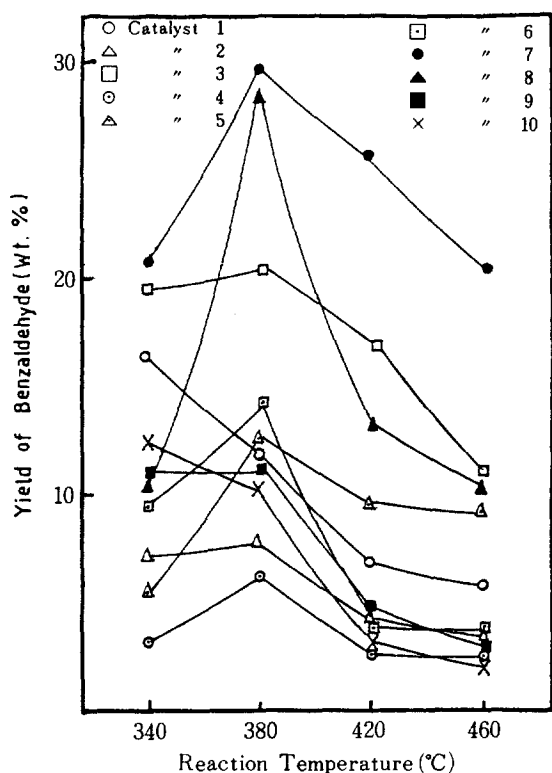


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the yield of benzaldehyde at the various catalysts (space velocity: 2400, air/toluene ratio: 26).

분석하기 전에 4시간 이상 반응 온도에서空氣와 toluene의 혼합물을 촉매層에通過시켰다.

#### 2-4. 生成物의 分析

氣體成分의 分析에는 gas chromatography를利用하였으며 이 때 充填物質로는 GE-SE 30 (φ3mm×2 m)과 activated charcoal (φ3mm×2 m)을 사용하였다. 前者는 主生成物인 benzaldehyde와 微量의 生成物인 benzoic acid의 定性 및 定量分析에, 後者는 多量으로 生成되는 CO<sub>2</sub>의 分析에 使用하였다. 이 때 使用한 detector로는 前者의 境遇는 FID를, 後者의 境遇는 TCD를 使用하였다.

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 3-1. 反應溫度的 影響

3-1-1. 反應溫度가 benzaldehyde의 收率에 미치는 影響

空氣 / toluene 몰比率 26, 反應物 流入速度 2400

ℓ / hr·ℓ-cat에서 反應溫度 變化에 따른 benzaldehyde의 收率은 다음과 같이 計算하였다.

$$\text{benzaldehyde의 收率(\%)} = \frac{\text{benzaldehyde로 轉換된 toluene의 mole수}}{\text{通過된 toluene의 mole수}} \times 100$$

340~460 C의 溫度範圍에서 觸媒 1과 10은 340°C, 나머지 觸媒들은 380°C에서 最高收率을 나타내었으며 이 중에서도 특히 觸媒 5, 6, 7, 8 등의 境遇, 380°C에서 顯著的 最高값을 나타내었다. 이와같이 最大點을 보이는 現象은, 反應溫度가 一定한 水準을 넘어서면서 溫度上昇의 效果에 의해 酸化力이 比較的 큰 觸媒上에서는 酸化反應이 더욱 促進되어 benzaldehyde의 生成보다는 오히려 그 다음 段階의 酸化物인 benzoic acid의 生成이 增加하거나, 벤젠고리가 破壞되는 完全 酸化反應으로의 傾向이 커져서 CO<sub>2</sub>의 生成이 增加하기 때문이다.

3-1-2. 反應溫度가 轉換率에 미치는 影響  
앞의 3-1-1과 같은 實驗條件下에서 나타난

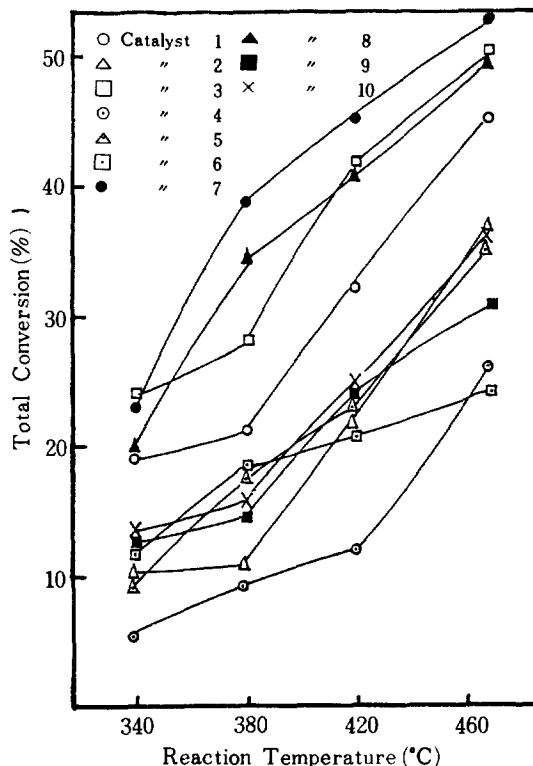


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the total conversion at the various catalysts (space velocity: 2400, air/toluene ratio: 26).

轉換率에 대한 결과는 Fig. 4와 같다. 轉換率은 다음과 같이 計算하였다.

$$\text{轉換率}(\%) = \frac{\text{生成物로 轉換된 toluene의 mole수}}{\text{通過된 toluene의 mole수}} \times 100$$

各 촉매에 따라 程度의 差異는 있지만 모든 촉매가 反應溫度의 上昇에 따라 轉換率이 增加하는 傾向을 보였다. 그리고 benzaldehyde의 收率이 높은 촉매들의 轉換率이 역시 높은 것으로 나타났다. 또 benzaldehyde의 生成收率이 큰 380℃에서 촉매5, 6, 7, 8의 境遇는 benzaldehyde의 높은 生成收率과 더불어 溫度의 上昇에 따른 benzoic acid나 CO<sub>2</sub>의 生成의 增加로 인하여 위로 볼록한 曲線을 주는 반면에, 나머지 촉매의 境遇는 380℃에서 benzaldehyde의 낮은 生成收率과 溫度上昇에 따른 對等한 程度의 높은 benzoic acid나 CO<sub>2</sub>로의 酸化로 인하여 全体的인 曲線은 오목한 모양을 나타낸다.

3-1-3. 反應溫度가 benzaldehyde의 選擇도에 미치는 影響

benzaldehyde의 選擇도에 대한 결과는 Fig. 5와 같다. 選擇도는 아래와 같이 計算하였다.

$$\text{benzaldehyde의 選擇度}(\%) = \frac{\text{benzaldehyde로 轉換된 toluene의 mole수}}{\text{全体生成物로 轉換된 toluene의 mole수}} \times 100$$

Fig. 5에서 보면 모든 촉매가 340~380℃에서 높은 選擇도를 나타내었고 또 380~420℃에서 選擇도가 急激한 減少를 보이는 것은, 이 溫度範圍에서 溫度의 上昇에 따라 모든 촉매에 대한 CO<sub>2</sub>의 生成이 急激한 增加를 보여 生成物中の CO<sub>2</sub>의 비중이 크게 되는 반면 benzaldehyde의 生成은 溫度의 上昇에 따라 오히려 減少하는 現象을 나타내기 때문이다.

以上の 溫度變比에 따른 結果들로부터 benzaldehyde의 收率과 選擇도의 面에서 보면 反應溫度는 380℃前後가 가장 適當한 것으로 나타났다. 즉 380℃보다 낮은 溫度에서는 이러한 酸化反應이 잘 일어나지 못하므로 未反應物이 많아 轉換率과 benzaldehyde의 收率이 낮아지게 된다. 반면에 反應溫度가 380℃보다 높게 되면 反應溫度의 上昇에 의한 제 2의 酸化反應 促進으로 인해 benzoic acid나 CO<sub>2</sub>의 生成이 크게 增加하여 轉換率は 增加하지만 benzaldehyde의 選擇도는 오히려 減少하게 된다.

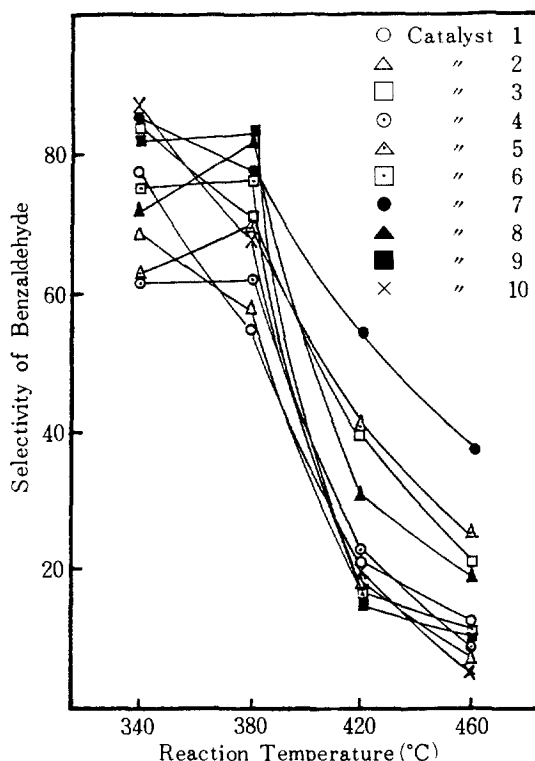


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the selectivity of benzaldehyde at the various catalysts [space velocity: 2400, air/toluene ratio: 26].

### 3-2. 空氣/toluene 몰比率의 影響

3-2-1. 空氣/toluene 몰比率이 benzaldehyde의 收率에 미치는 影響

反應溫度의 380℃, 反應物 流入速度 2400ℓ/hr ℓ-cat에서 空氣/toluene 몰比率 變比에 따른 各 촉매 상에서의 benzaldehyde收率에 대한 結果는 Fig. 6과 같다. 모든 촉매가 몰比率 26에서 最高값을 나타내었으며 촉매7, 8 등이 몰比率 變比에 敏感한 것으로 나타났다. 以上과 같은 現象은 이러한 酸化反應에서 適正 몰比率 以下에서는 酸化過程에 必要한 酸素가 不足한 狀態이므로 이 適正 몰比率에 이를 때까지는 酸素供給의 增加로 인해 benzaldehyde의 生成이 늘어 나지만 이 適正 몰比率 以上에서는 反應物中の 높은比率를 차지하는 空氣로 인해 오히려 toluene과 촉매와의 接觸時間이 減少하므로 benzaldehyde의 收率이 減少하게 된다.

3-2-2. 空氣/toluene 몰比率이 轉換率에 미

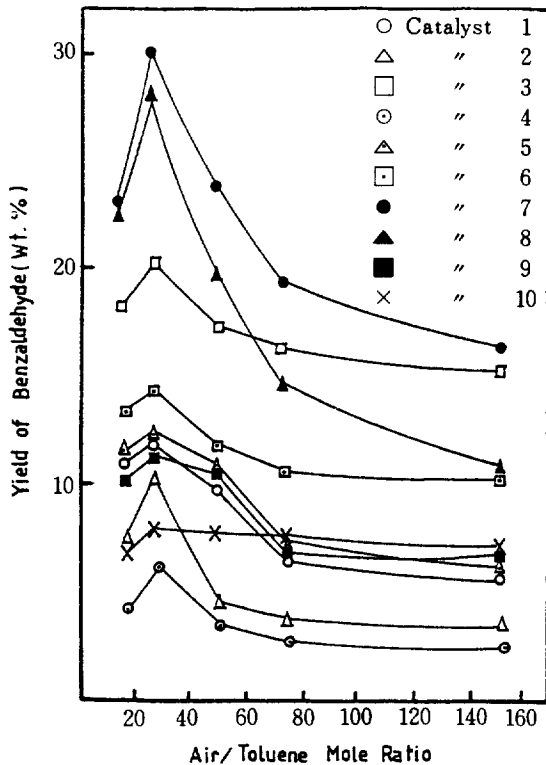


Fig. 6. Effect of air/toluene ratio on the yield of benzaldehyde at the various catalysts [temperature: 380°C, space velocity: 2400 (l/hr·l-cat)].

치는影響

3-2-1. 과 같은 실험條件下에서 空氣/toluene 몰比率의 變比에 따른 各 触媒上의 轉換率은 Fig. 7 과 같다. 즉, 모든 触媒는 몰比率 26에서 最高의 轉換率을 나타내며 連續적인 몰比率의 增加에 따라 오히려 轉換率이 減少하는 現象을 보였다. 이것으로부터 反應物中 過剩의 空氣는 3-2-1 에서 처럼 toluene과 触媒와의 接觸時間을 減少시키므로 toluene의 反應을 阻害시킨다는 것을 알 수 있다.

3-2-3. 空氣/toluene 몰比率이 benzaldehyde의 選擇度에 미치는影響

Fig. 8 에 空氣/toluene 몰比率이 benzaldehyde의 選擇度에 미치는影響이 나타나 있다. 여기서는 全体的인 뚜렷한 傾向은 볼수 없으나 모든 触媒가 몰比率 18~48에서, 그 中에서도 몰比率 26에서 많은 触媒가 最高값을 나타내고 있다. 이러한 現象은 몰

比率 18~48에서 各 触媒에 따라 몰比率 變比에 의해 benzaldehyde의 收率과 轉換率이 變比하는 程度가 各各 다르기 때문이다. 여기서도 比較的 낮은 空氣/toluene 몰比率이 benzaldehyde의 生成에 有利하다는 것을 알 수 있다.

以上の 結果들로부터 空氣/toluene 몰比率에 있어서, 適正 몰比率 以下에서는 酸化反應에 必要한 酸素의 不足으로 인해, 또 適正 몰比率 以上에서는 過剩의 空氣에 의한 toluene과 触媒와의 接觸時間의 減少로 인해 benzaldehyde의 收率과 轉換率이 各各 減少한다는 것을 알 수 있다. 그러므로 空氣/toluene 몰比率은 26前後가 가장 適當한 것으로 생각된다.

### 3-3. 反應物 流入速度의 影響

3-3-1. 反應物 流入速度가 benzaldehyde收率에 미치는影響

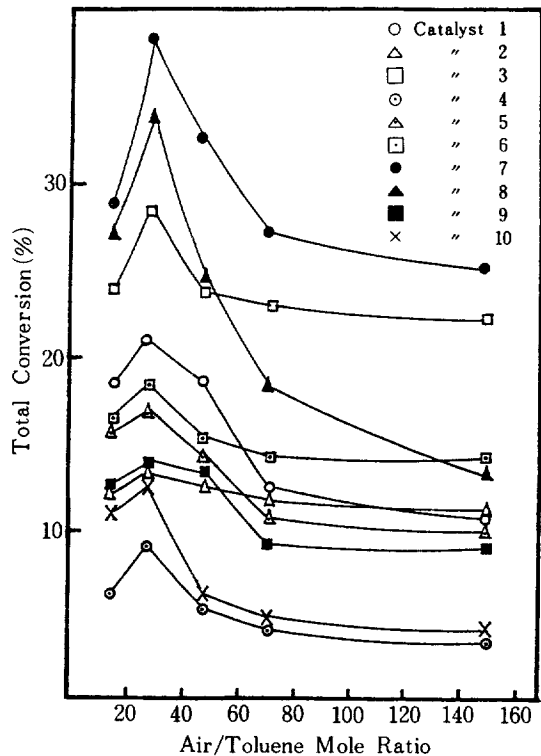


Fig. 7. Effect of air/toluene ratio on the total conversion at the various catalysts [temperature: 380°C, space velocity: 2400 (l/hr·l-cat)].

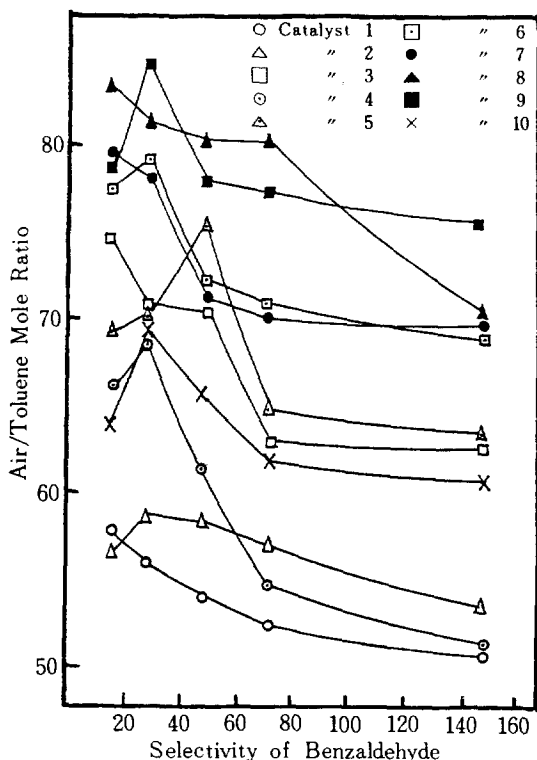


Fig. 8. Effect of air/toluene ratio on the selectivity of benzaldehyde at the various catalysts [temperature: 380°C, space velocity: 2400 (1/hr·l-cat)]

반응 온도 380°C, 공기/toluene 몰비 48에서 반응물流入速度를 1200~3600 l/hr·l-cat 範圍에서變化시켜 各 촉매에 대한 benzaldehyde의 收率을測定한 結果는 Fig. 9와 같다. 몰비율, benzaldehyde收率을 最高로 주는, 26으로 하지 않고 48로 擇한 것은 낮은 몰비율(26以下)의 境遇, 反應物 流入速度가 낮아짐에 따라 反應器를 通過하는 氣體 反應物의 量이 적어 촉매層에 의한 pressure drop으로 인해 流入速度의 fluctuation이 일어나므로 比較的 安定한 範圍의 몰비율인 48을 擇한 것이다. 이러한 몰비 選擇으로 인해 몰비율 26의 境遇와 比較해 보면, 各 촉매上의 benzaldehyde收率의 絶對값에는 差異가 있었으나 全體의인 傾向을 보는데는 큰 差異가 없었다. Fig. 9에서 보면 촉매 2, 3, 4, 5, 10의 境遇는 1800 l/hr·l-cat에서 最高값을 나타냈으나, 나머지 촉매의 境遇는 反應物 流入速度가 1800에서

1200 l/hr·l-cat로 減少함에 따라서도 benzaldehyde의 收率이 계속적으로 늘어나는 것을 볼 수 있었다. 이러한 現象은, 反應物이 촉매表面으로 향하는 擴散速度에 비하여 benzaldehyde를 生成하는 表面反應速度가 相對的으로 느리기 때문에 反應物과 촉매와의 接觸時間이 길어짐에 따라 酸化反應이 많이 일어나므로 benzaldehyde의 收率이 增加한 것이지만, 촉매 2, 3, 4, 5, 10의 境遇에는 擴散速度에 비하여 酸化反應速度가 빨라 接觸時間이 길어짐에 따라 이미 生成된 benzaldehyde가 다시 酸化反應을 거쳐 CO<sub>2</sub>로 轉換되기 때문에 流入速度가 減少하여 一定水準 以上으로 接觸時間이 늘어나게 되면 오히려 benzaldehyde의 收率이 減少하는 것으로 생각된다.

3-3-2. 反應物 流入速度가 轉換率에 미치는 影響

앞의 3-3-1과 같은 實驗條件下에서 나타난 轉換率은 Fig. 10과 같다. 여기서도 大部分의 촉매

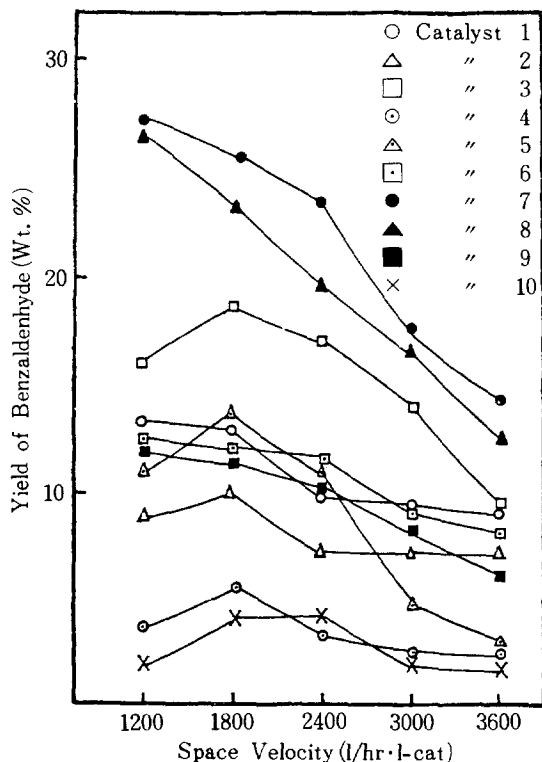


Fig. 9. Effect of space velocity on the yield of benzaldehyde at the various catalysts [temperature: 380°C, air/toluene ratio: 48].

가 流入速度가 減少하여 接觸時間이 길어짐에 따라 部分 및 完全酸化反應 모두가 많이 進行되므로 流入速度의 減少에 따라 轉換率이 增加하는 傾向을 보이는 것으로 생각된다.

3-3-3. 反應物 流入速度가 benzaldehyde의 選擇도에 미치는 影響

benzaldehyde의 選擇도에 대한 結果는 Fig. 11과 같다. 이러한 現象과 앞에서 나타난 여러가지 結果를 綜合하여 본다면 다음과 같은 것을 알 수 있다. 즉 本 實驗에서 比較的 酸化가 많이 일어날 條件高温, 높은 空氣/toluene의 물比率에서는 benzoic acid나  $\text{CO}_2$ 의 生成이 많아지고 比較的 酸化가 적게 일어날 條件低温, 낮은 空氣/toluene의 물比率에서는 benzaldehyde의 生成이 많아진다는 것을 알 수 있다. 이러한 結果와 外國의 文獻[3, 4] 등에서 보면 toluene의 benzaldehyde로의 酸化反應은 直接酸化보다는 一聯의 hydroxylation을 거치며, 또한 實驗結果에 대한 正確한 規則性을 찾기 힘든 것은

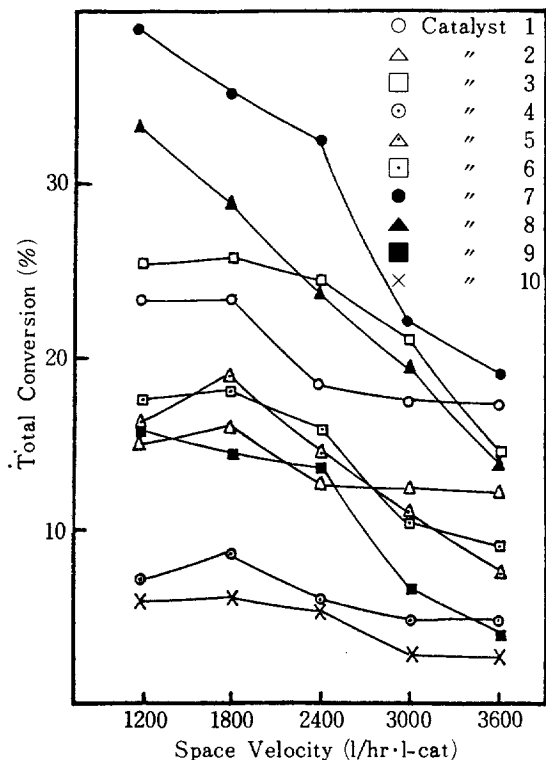


Fig. 10. Effect of space velocity on the total conversion at the various catalysts [temperature:  $380^\circ\text{C}$ , air/toluene ratio: 48].

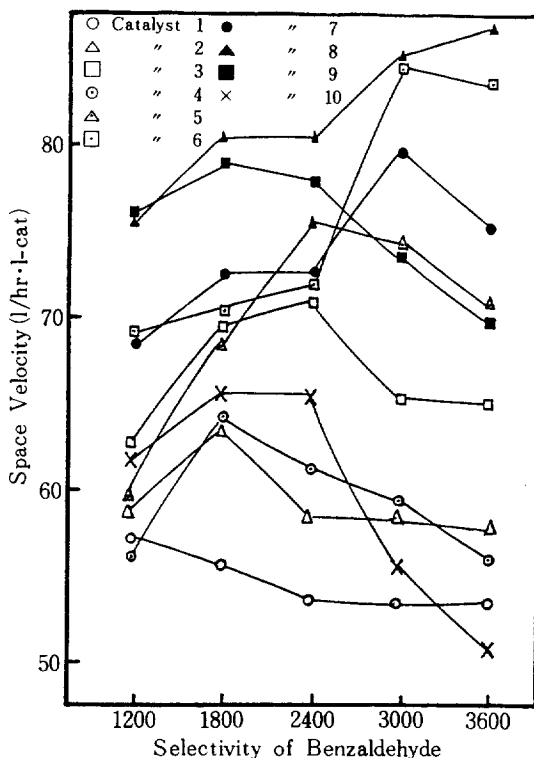


Fig. 11. Effect of space velocity on the selectivity of benzaldehyde at the various catalysts [temperature:  $380^\circ\text{C}$ , air/toluene ratio: 48].

$\text{CO}_2$  生成 mechanism이 parallel-consecutive mechanism을 거치기 때문으로 생각된다[14].

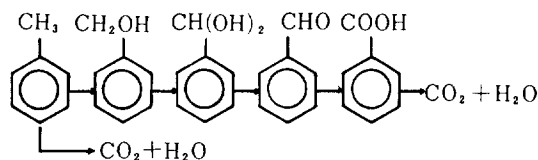


Fig. 11에서 보면 全体的으로 뚜렷한 傾向은 볼 수 없으나 比較的 收率이 높게 나타난 触媒들은 流入速度가 줄어들어 酸化反應이 많이 進行됨에 따라 benzaldehyde보다는 反應이 한 段階 더 進行된 benzoic acid나  $\text{CO}_2$  등의 生成이 相對적으로 더 커져서 選擇도가 減少하는 傾向을 보이는 반면, 比較的 收率이 낮게 나타난 触媒들은 流入速度가 줄어들어 酸化反應이 많이 進行됨에 따라 一定水準에 이를 때까지는 benzaldehyde生成의 增加로 選擇도가 增加하



지만 그 이상의範圍에 있어서는 지나친 酸化反應 즉, benzoic acid나 CO<sub>2</sub>의 生成으로 인한 benzaldehyde의 相對的 減少로 選擇도가 減少하게 된다.

以上の 結果로부터 反應物 流入速度는 지나치게 接觸時間이 길어짐으로 인한 계속적인 酸化反應을 抑制하여 benzaldehyde의 收率을 높힐 수 있는 1800 l/hr·l-cat 정도가 가장 適當한 것으로 생각된다.

### 3-4. 各 觸媒上에서의 benzaldehyde의 收率 比較

空氣/toluene 몰比率 26, 反應溫度 380°C, 反應物 流入速度 1800 l/hr·l-cat의 實驗條件에서 各 觸媒上의 benzaldehyde收率을 서로 比較해서 그 順序를 보면 다음과 같다.

觸媒 7 (28.2%) > 觸媒 26 (9%) > 觸媒 3 (20.3%) > 觸媒 1 (16.8%) > 觸媒 6 (16.2%) > 觸媒 14 (7%) > 觸媒 10 (13.5%) > 觸媒 9 (13%) > 觸媒 2 (9.7%) > 觸媒 4 (8.8%).

benzaldehyde로의 toluene의 酸化反應에서 活性이 낮은 것으로 알려진 CuO [13] 등이 30%를 添加되면 觸媒의 活性이 크게 增加하는 것으로 보아 이 實驗에서 使用된 混合 金屬酸化物 觸媒中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 main active component임을 알 수 있다. 助觸媒에 의한 活性의 增加에 있어서 Bhattacharyya [14] 등에 의하면, 反應物과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 反應하여 反應物을 酸化시키면서 V<sup>4+</sup>로 還元되고 이 때 助觸媒로 使用된 金屬은 自身이 還元되면서 V<sup>4+</sup>를 다시 V<sup>5+</sup>로 酸化시켜 酸化反應에 參與하게 된다고 하였다. 그리고 還元된 助觸媒의 金屬은 酸素와 反應하여 다시 原來의 狀態로 된다고 하였다. 또 Hedvall [15]에 의하면 金屬酸化物의 混合에 의한 結晶格子의 構造變化 또는 表面 構造變化 등으로 인해 觸媒의 活性이 變한다고 하였다. 이처럼 助觸媒의 效果는 電子의 效果와 構造의 效果를 생각할 수 있으며, CuO, ZnO, MnO<sub>2</sub> 등이 添加될 境遇 심한 表面積 減少와 더불어 活性이 增加하는 것으로 보아 이들 酸化物은 構造의 效果뿐만 아니라 電子의 效果가 뛰어난 것임을 알 수 있고, CoO가 添加되어 表面積이 크게 늘어난 것을 보아, CoO는 構造의 效果가 특히 뛰어난 것을 알 수 있다. 이 두 가지 效果를 全体的으로 생각해 볼 때

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, MnO<sub>2</sub> 등이 助觸媒로서의 役割이 뛰어나며 나머지 大部分의 境遇에 있어서는 表面積 減少의 影響으로 活性이 減少하는 것으로 생각된다.

### 3-5. 여러 混合觸媒에 있어서 助觸媒成分에 따른 反應經路의 變化

反應溫度 420°C, 空氣/toluene 몰比率 26, 反應溫度 2400 l/hr·l-cat에서 酸化反應을 進行시킨 다음 生成物中 大部分을 차지하는 benzaldehyde와 CO<sub>2</sub>의 選擇도를 서로 比較한 結果는 Fig. 12와 같다. 이 때 反應物 流入速度는 3-3-1에서와 같은理由로 2400 l/hr·l-cat를 擇하였고, 反應溫度에서는 380°C가 完全酸化反應을 일으키기에 充分한 條件이 되지 못하므로 完全酸化反應이 일어날 수 있는 溫度中에서 比較的 낮은 溫度 420°C를 擇하였다. 이러한 反應條件의 選擇으로 Fig. 12에 나타난 完全酸化反應으로의 傾向의 뚜렷한 差異는, 反應條件의 影響보다는 各 觸媒의 特性에 의한 影響이 더 크게 作用한 것이다. Fig. 12에서 보면 benzaldehyde와 CO<sub>2</sub>가 生成物中에서 큰 비중을 차지하므로 graph上的 對角線 附近에 위치하게 된다. 여기서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (觸媒 1)을 基準으로 하여 볼 때 觸媒 7, 8 등이 比較的 benzaldehyde의 選擇도가 높은 반면, 觸媒 9, 10 등이 CO<sub>2</sub>의 選擇도가 높은 것으로 나타났다. 이는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

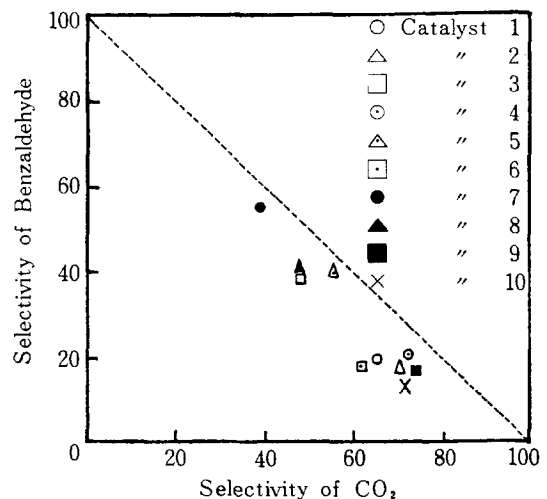


Fig. 12. Comparision of selectivities of products [temperature: 420°C, air/toluene ratio: 26, space velocity: 2400 (l/hr·l-cat)]

에 대한 助触媒로 I-B, II-B 族 転移金属의 酸化物, CuO, ZnO가 添加되는 境遇, toluene의 部分酸化 즉, methyl基를 酸化시키는 傾向이 增加하는 반면, VI-B族 転移金属의 酸化物  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  등이 助触媒로 添加되면 toluene의 完全酸化 즉, 벤젠고리를 酸化시키는 傾向이 增加하는 것을 뜻한다. VI-B族 転移金属 酸化物中에서  $MoO_3$ ,  $WO_3$ 는 benzaldehyde 生成에 有利한 触媒로, 반면에  $Cr_2O_3$ 는 比較的 完全酸化의 傾向이 큰 것으로 알려져 있고[4] 또 金属 그 自体의 性質에 있어서도 Cr은 電荷수가 낮은 이온을 形成한다는 것과 반지름이 훨씬 작은 이온을 形成하고 있다는 점 등, 많은 觀點에서  $Mo$ ,  $W$ 와 差異가 있는 것으로 알려져 있으나[16], 3가지 모두  $CO_2$ 로의 選擇도를 增加시키는 것으로 보아 이들은 單純 混合效果가 아닌 助媒触媒의 役割을 함을 알 수 있다. Parks와 Katz[3]에 의하면 toluene의 酸化反應은 發熱反應이므로 granular aluminum과 같은 熱傳導성이 높은 support를 使用하면 触媒表面의 熱點(hot spot)의 生成을 減少시켜 完全酸化反應을 抑制할 수 있다고 하였다. 이와같이  $V_2O_5$ 에도 CuO 등이 添加되면 触媒의 熱傳導성을 增加시키는 반면,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  등의 添加는 熱傳導성을 減少시킨다는 것을 알 수 있고, 이러한 것과 實驗結果를 比較해 볼 때 熱傳導성의 變化도 反應經路 變化에 影響을 미친다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 結 論

(1) 最適 反應條件은 反應溫度  $380^\circ C$ , 空氣/toluene 몰比率 26, 그리고 反應物 流入速度  $1800\ell/hr \cdot \ell - cat$ 로 나타났다.

(2) 混合 金属酸化物 触媒에 있어서 CuO, ZnO,  $MnO_2$  등이 助触媒로서의 役割이 뛰어난 것으로 나타났다.  $Fe_2O_3$ , CoO, NiO,  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ 는 오히려 活性을 低下시키는 것으로 나타났다.

(3) I-B, II-B 族 転移金属 酸化物인 CuO, ZnO 등이  $V_2O_5$ 에 助触媒로 添加되면 toluene의 酸化反應은 部分酸化로 進行되는 傾向이 커지며, VI-B族 転移金属 酸化物  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  등이 助触媒로 添加되면 酸化反應은 完全酸化로 進行되는 傾向이 커졌다.

#### 5. 參考 文獻

1. Kirk-Othmer; Encyclopedic of Chemical Technology, 2nd ed., Vol. 3, John Wiley & Sons, Inc., New York, 362 (1967).
2. Huitema, R. and Brown, O. W. ; J. Phys. Chem., 40, 531 (1936).
3. Parks, W. G. and Katz, J. ; Ind. Eng. Chem., 28, 319 (1936).
4. Parks, W. G. and Yula, R. W. ; Ind. Eng. Chem., 33, 891 (1941).
5. Reddy, K. A. and Doraiswamy, L. K. ; Chem. Eng. Sci., 24, 1415 (1969).
6. Parapatos, K. and Shelstad K. A. ; J. Catal., 28, 116 (1973).
7. Van der Wiele, K. and Van den Berg, P. J. ; J. Catal., 39, 437 (1975).
8. Bell, C. H. ; US Patent 3,631,204 (1971).
9. Cyba, H. A. ; US Patent 3,714,263 (1973).
10. Kwiatek, J., Murib, J. H. and Brush, C. K. ; US Patent 3,946,067 (1976).
11. Mamoru, Ai. ; Kogyo Kagaku Zasshi, 73, 946 (1970).
12. Mamoru, Ai. ; Ibid, 74, 1636 (1971).
13. Bhattacharyya, S. K. and Sharma, V. K. ; Indian J. J. Tech., 14, 488 (1976).
14. Sharma, V. K. and Bhattacharyya, S. K. ; Ibid, 14, 492 (1976).
15. Hedvall, J. A. ; Chem. Rev., 15, 139 (1934).
16. R. B. Heslop, and Robinson, P. L. ; Inorganic Chemistry, 3rd ed., Elsevier Pub. Co., Japan, 657 (1967).

#### 感 謝

本 研究를 遂行하는데에 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 도와주시고 激勵해 주신 서울 大學校 工科大学 化學工學科 李華榮 教授님께 깊은 고마움을 전합니다.