

혼합산화물 촉매에 의한 무수말레인산의 합성(I) — V-Mo-P 촉매에 의한 시클로펜타디엔의 기상 산화반응 —

김재승·박남국·김영철

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1987년 7월 28일 접수, 1988년 1월 28일 채택)

Synthesis of Maleic Anhydride over Mixed Oxide Catalyst(I) —Catalytic Oxidation of Cyclopentadiene over V-Mo-P Catalyst—

Jae-Seung Kim, Nam-Cook Park and Young-Chul Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received 28 July 1987; accepted 28 January 1988)

요 약

조성 및 담체를 달리한 V-Mo-P 혼합산화물 촉매상에서 시클로펜타디엔의 기상 산화반응에 의한 무수말레인산의 합성반응을 연구하였다. 몰리브덴이나 인의 함유량이 증가하면 촉매의 산성도, 환원도 및 바나디움이온의 평균 산화수는 증가하였다. 담체로써 α -알루미나를 사용하는 경우 티타니아 담체촉매보다 산성도 및 환원도가 더 컸다. 시클로펜타디엔의 전화율은 촉매의 산성도와, 무수말레인산의 선택율은 바나디움의 평균 산화수와 각각 상관관계를 보였는데 수소환원성이 큰 촉매에서 $V^{4+}=0$ 의 흡수밴드는 관찰되지 않고 또 선택율도 낮았다.

Abstract—The vapor phase catalytic oxidation of cyclopentadiene to maleic anhydride was studied over V-Mo-P mixed oxide catalysts with different compositions of catalysts and different supports.

The acidity, reducibility and average oxidation number of vanadium increases with an increase in the molybdenum and phosphorus content. The acidity and reducibility of α -Alumina supported catalyst are higher than for titania supported catalyst. The conversion of cyclopentadiene and the selectivity of maleic anhydride are related to the acidity and oxidation number of vanadium, respectively. The absorption band of $V^{4+}=0$ at 980cm^{-1} is not observed in higher reducible catalysts and the selectivity of maleic anhydride is low in these catalysts.

1. 서 론

무수말레인산(maleic anhydride, MA)은 폴리에스테르 수지, 윤활유 첨가제 및 농화학 제품의 원료로 사용되는 중요한 화합물로서 세계적으로 매년 7-9%의 수요증가를 나타내고 있다. 공업화된 무수말레인산의 제조공정은 벤젠을 원료로 사용되고 있으나 1970년대 부

터 원유가격 인상에 따른 벤젠의 가격상승과 대기 및 수질오염에 대한 벤젠 사용의 규제에 따라 미국 등 선진국에서 벤젠대신 C_4 나 C_5 로부터 무수말레인산을 제조하는 공정이 활발히 연구되고 있다[1, 2].

현재 국내 정유공장에서 납사 분해시 생성되는 C_5 유분은 Isoprene, cyclopentadiene 및 n-pentene의 분리공정을 거치며 증류여분은 일반적인 방법으로 분리가

어려우므로 수소첨가에 의하여 LPG로 사용되거나 크래커에 재순환되고 있다. 따라서 C_5 유분중 가장 많이 포함되어 있는 시클로펜타디엔으로 부터 무수말레인산의 제조에 관한 연구는 탄화수소의 경제적 활용면에서 중요하리라 생각된다. 무수말레인산 제조를 위한 탄화수소의 산화반응은 일반적으로 생성물이 CO와 CO_2 가 되는 완전산화반응과 무수말레인산이 되는 부분산화반응으로 구분되는데 부분산화반응에 유효한 촉매로는 바나디움계의 산화물 촉매로서 V-Mo, V-P의 이성분계 및 V-Mo-P의 삼성분계 촉매가, 담체로는 α -알루미나, 티타니아, 실리카 등이 사용되고 있으나 담지된 V-Mo-P 촉매의 산성도 및 환원특성에 관한 연구는 많이 보고되어 있지 않다[3-12].

따라서 본 연구는 V-Mo-P 삼성분계 촉매의 조성비 및 담체를 달리하여 제조한 촉매의 TPD 및 TPR에 의한 촉매의 산성도와 환원특성을 조사하고 또 바나디움 이온의 평균 산화수를 구하여 촉매의 특성을 조사하였다. 또 이들의 물리적, 화학적 특성을 적외선 분광법, X-선 회절분석으로 검토하고 시클로펜타디엔 산화반응의 반응활성과 비교하여 촉매의 산성도 및 환원도가 반응활성에 미치는 영향과 활성점에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 조제

2-1-1. 사용 시약

반응물인 시클로펜타디엔은 화광순약제(특급)의 95% 디시클로펜타디엔을 450°C 에서 분해하여 사용하였다. V_2O_5 은 화광순약제(특급)의 시약, $(NH_4)_3PO_4 \cdot (MoO_3)_{12} \cdot 4H_2O$ 은 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 와 H_3PO_4 로 제조하여 사용하였다. 담체인 TiO_2 는 대관 화학제품(특급)을, α -알루미나는 참조촉매(일본촉매학회)를 사용하였다.

2-1-2. $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12} \cdot 4H_2O$ 의 제조

100 ml 증류수에 질산을 가하여 pH가 1인 질산용액을 만든 다음 온도를 50°C 로 유지시키고, 소정량의 ammonium molybdate를 교반하면서 녹였다. 또 50 ml의 증류수에 소정량의 인산을 녹여 인산용액을 만들었다. Ammonium molybdate 용액에 인산용액을 교반시키면서 서서히 가하여 침전이 생기면 교반을 중지하고 1시간 동안 정치시킨 후 여과하고 120°C 로 17시간 이상 건조시켜 노란색의 분말을 얻었다. X-선 회절

분석으로 부터 $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12} \cdot 4H_2O$ 임을 확인하였다.

2-1-3. V-Mo-P 혼합산화물 촉매의 조제

촉매는 통상적인 함침법으로 조제하였다. 먼저 난용성의 V_2O_5 를 환원제인 진한 HCl 용액에 넣어 VO^{2+} 이온으로 만든 다음 선명한 청색 용액이 되면 원자비에 따라 조제된 $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12} \cdot 4H_2O$ 를 넣고 충분히 교반시킨다. 이때 용액의 온도는 60°C 가 되도록 하였다. 이 용액에 담체를 넣고 교반시키면서 물을 증발시킨 후 다시 120°C 에서 24시간 건조시키고 520°C 에서 8시간 동안 소성시켜 담지 V-Mo-P 촉매를 얻었다.

2-2. 촉매의 물성조사

촉매의 표면적은 촉매 표면적측정장치(Micromeritics, Japan)를 이용하여 흡착가스로서 질소를, 불활성 기체로서 헬륨을 사용하여 구하였다. 또 바나디움촉매의 산소 결합상태는 KBr법을 이용한 적외선 흡광분석(IR-430, Shimadzu Co., Japan)으로 조사하였고, 촉매의 결정구조는 분말법에 의한 X-선 회절분석(Geigerflex, Rigaku Co., Japan)으로 하였다.

2-3. 바나디움이온의 평균 산화수 측정[13, 14]

V-Mo-P 촉매에서 바나디움이온의 평균 산화수(A. V.)는 0.1 N $KMnO_4$ 용액의 산화환원적정법(Redox titration)에 의해서 결정하였다. 분말상태의 촉매시료 0.5 gr을 600 ml 비이커에 넣은 후 2 M H_2SO_4 용액 50 ml에 넣고 녹였다. 이 용액을 0.1 N $KMnO_4$ 용액으로 1차 적정하였다(Volume 1). 이때 V^{3+} 와 V^{4+} 는 모두 V^{5+} 로 산화된다. 그리고 V^{5+} 이온을 V^{4+} 이온으로 환원시키기 위하여 과잉의 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ 를 첨가한 다음 이 용액을 0°C 로 냉각시켜 $(NH_4)_2S_2O_8$ 을 과잉으로 첨가한 후 0.1 N $KMnO_4$ 용액으로 2차 적정을 행한 후(Volume 2) 다음 (1)식에 의해서 계산하였다.

$$\text{평균 산화수 (A. V.)} = 5 - \frac{\text{Volume 1}}{\text{Volume 2}} \quad (1)$$

2-4. 수소 반응 실험[15]

유동계 장치에서 승온반응법(temperature-programmed reaction; TPR)을 이용하여 소모된 수소량으로 부터 촉매의 환원 특성을 조사하였다.

촉매 0.25 gr을 석영제 반응기(내경 6 mm)에 넣고

400°C에서 산소로 30분간 전처리하고 80°C로 냉각시킨 후 유통계 반응장치내에 잔존하는 산소를 제거하기 위하여 다시 질소로 30분간 배기시켰다. 환원가스로는 아르곤과 수소의 혼합가스($H_2/Ar=10/90$)를 사용하였으며 이 혼합가스는 상압에서 20 ml/min로 촉매층에 공급하였다. 반응기 승온속도는 10°C/min로 80°C에서 800°C까지 승온시켰으며 혼합가스는 상압에서 reference측의 TCD cell을 통과하여 촉매층을 거쳐 sample측의 TCD cell을 통과하도록 하였다. 생성물인 물은 30°C에서 포집하고 수소량으로 부터 TPR 곡선을 얻었다.

2-5. 피리딘의 흡착실험

피리딘의 흡착실험은 유통계 승온탈리법(temperature-programmed desorption; TPD)을 이용하였다.

촉매 0.25 gr을 석영제 반응기에 넣고 400°C에서 30분간 헬륨가스로 전처리한 후 다시 100°C로 냉각시켰다. 흡착질인 피리딘은 화광순약제의 특급시약을 사용하였으며 70°C의 항온조에서 헬륨가스에 동반되어 촉매층에 도입되도록 하였다. 피리딘의 포화흡착이 종료되면 계내에 잔류하는 피리딘 및 물리흡착된 피리딘을 제거하기 위하여 100°C에서 2시간 동안 헬륨가스로 배기시키고, 5°C/min의 속도로 100°C에서 800°C까지 승온시키면서 탈리시켜 탈착된 피리딘의 양으로 부터 TPD 곡선을 얻었다.

2-6. 유통계 반응실험

본 연구의 반응실험 장치는 소형반응기를 이용한 통상의 상압고정층 유통식 반응장치를 사용하였다. 촉매의 활성은 반응물 중 시클로펜타디엔(이하 CPD로 표기)의 조성 0.4-1.2 mole%, 반응온도 250-370°C 및 공간속도 1000-7200 hr⁻¹의 범위에서 구하였는데 반응의 1차 원료로서는 디시클로펜타디엔을 사용하였다. 디시클로펜타디엔은 450°C의 증발관에 공급되어 CPD로 분해되고 분해된 CPD는 공기와 함께 혼합된 후 용융염조(molten salt bath) 내에 있는 반응기의 촉매층에 공급되었다. 반응기는 U자형 스테인레스틸관($\phi=1$ cm)으로 제작되었으며 분말형촉매(0.25 gr)는 반응기 중앙부에 석영솜에 의하여 지지되었고 촉매층의 온도는 크로멜-알루멜 열전대에 의하여 자동온도 조절기에서 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 범위에서 조절되었다.

400°C에서 산소 및 헬륨의 전처리 효과는 나타나지 않았고 또 반응개시 후 20시간 내에 활성변화가 일어나

지 않아 반응실험에서 촉매는 전처리 하지 않았으며, 각 실험의 data는 반응개시 20시간 내의 것을 사용하였는데 CPD의 전화를 및 무수말레인산(MA)의 선택율은 (2), (3)식과 같이 구하였다.

$$\text{전화율 (Conversion), } X = \left(1 - \frac{\text{미반응 CPD mole 수}}{\text{공급한 CPD mole 수}}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{선택율 (Selectivity), } S = \frac{\text{생성된 MA mole 수}}{\text{반응한 CPD mole 수}} \times 100 \quad (3)$$

반응물과 생성물 분석은 열전도도검출기(TCD, GC-3BT, Shimadzu)와 불꽃이온검출기(FID, Varian Series 1400)를 사용하였다. TCD에서는 molecular sieve 5A(3mm×1m)와 active carbon(3mm×1m)를 이용하여 air, CO 및 CO₂를 분석하였고, FID에서는 TENAX-GC(3mm×2m)를 이용하여 maleic anhydride, citraconic anhydride, phthalic anhydride 이외에 다수의 유기생성물을 분석하였다. 그리고 데이터의 분석은 데이터처리기(Chromatopac C-R1B, Shimadzu)를 이용하였다.

3. 결 과

3-1. 반응조건에 따른 반응활성

Fig. 1은 반응온도에 따른 CPD의 전화율과 MA의 선택율을 나타내었다. 반응온도가 높아지면 전화율은

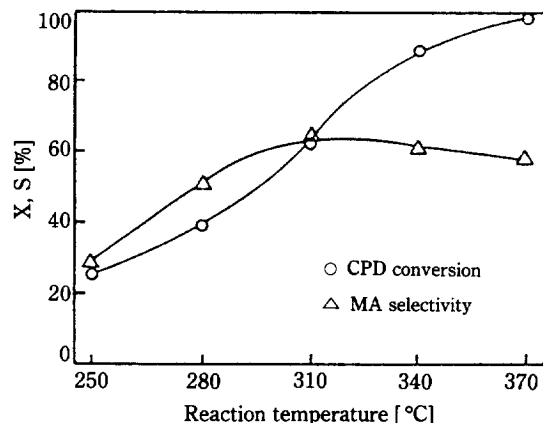


Fig. 1. CPD conversion and MA selectivity with the variation of reaction temperature.
feed; 0.7 mole % in air
catalyst; V-Mo-P(1:0.1:0.01)/TiO₂

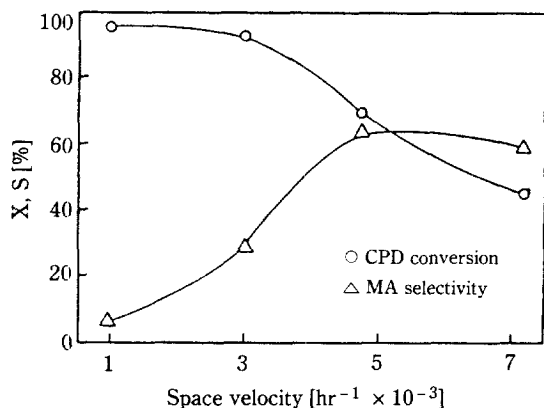


Fig. 2. CPD conversion and MA selectivity with the variation of space velocity.

feed; 0.7 mole % CPD in air
catalyst; V-Mo-P(1:0.1:0.01)/TiO₂

점차 증가하여 370°C에서 모두 전화되었다. 선택율은 반응온도에 따라 증가하다가 310°C 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. Fig. 2에는 반응물의 공간속도에 따른 촉매의 활성을 보였는데 3,000 hr⁻¹ 이하의 낮은 공간속도에서 전화율은 높지만 선택율은 낮았으며 공간속도가 증가할수록 CPD의 전화율은 감소하고 MA의 선택율은 증가하였는데 4,000 hr⁻¹의 공간속도에서 MA의 최대수율을 나타내었다. Fig. 3은 CPD와 공기의 반응물 비에 대한 촉매의 활성을 보였는데 CPD의 농도가 0.4 mole% 이상에서는 반응물의 농도가 증가할수록 전화율과 선택율이 감소하지만 0.4-0.7 mole%

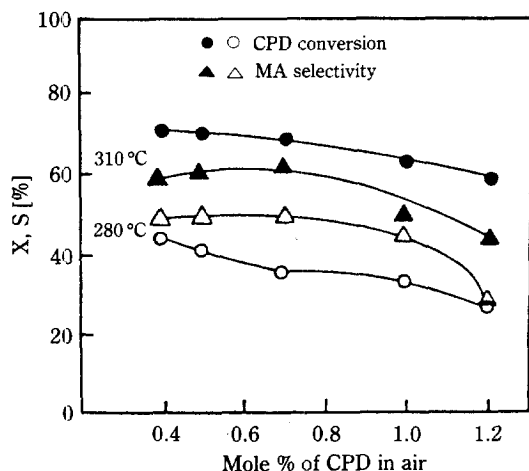


Fig. 3. CPD conversion and MA selectivity with the variation of mole % of CPD in air.

catalyst; V-Mo-P(1:0.1:0.01)/TiO₂
space velocity; 4800 hr⁻¹

Table 1. Reaction results for V-Mo-P/TiO₂ (anatase) catalysts with different compositions.

Components	A.V. ^a	-ΔA.V.	Tmax ^b	Xmax ^c	Smax ^d
(V : Mo : P)		during reaction	(°C)	(%)	(%)
1 0.1 0.01	4.76	0.08	310	69.0	63.0
1 0.5 0.01	4.78	0.15	310	71.5	58.1
1 1 0.01	4.81	0.27	310	72.0	56.1
1 2 0.01	4.86	0.38	280	73.6	41.8
1 0.1 0.1	4.90	0.28	280	48.8	49.3
1 0.1 1	4.92	0.36	280	40.3	41.4
1 0.1 1.5	4.93	0.47	280	44.3	35.9

Space velocity; 4800 hr⁻¹.

Feed; 0.7 mole % CPD in air.

Weight of catalyst; 0.25 gr.

a; Average oxidation number of vanadium.

b; Temperature at which the selectivity of MA is maximum.

c; Conversion at which the selectivity of MA is maximum.

d; Maximum selectivity of maleic anhydride in reaction.

범위에서 크게 변화하지는 않았다.

3-2. 촉매조성에 따른 반응활성

Table 1 및 Fig. 4, 5에는 티타니아담체 V-Mo-P 촉매에서 촉매의 조성을 달리하였을 때 반응활성과 바나듐이온의 평균 산화수를 나타내었다. 몰리브덴의

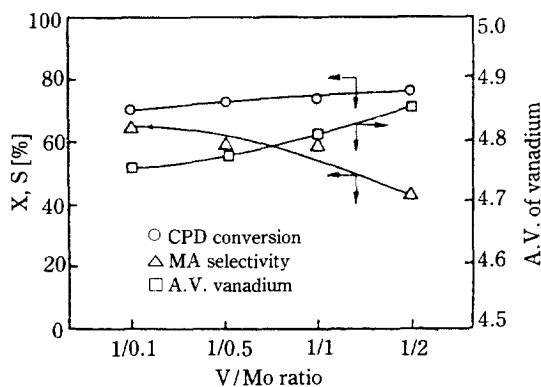


Fig. 4. CPD conversion, MA selectivity and vanadium A.V. with the variation of V/Mo ratio.

catalyst; V-Mo-P/TiO₂(P = 0.01)
reaction temperature; 310°C
feed; 0.7 mole % CPD in air
space velocity; 4800 hr⁻¹

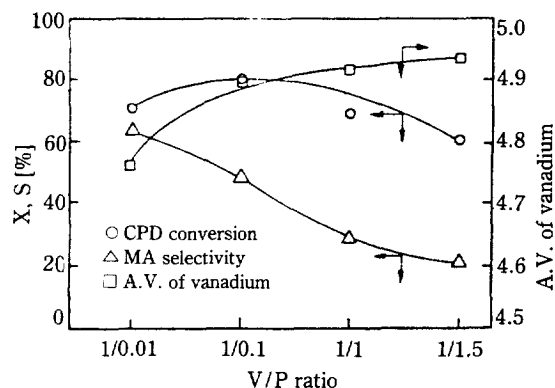


Fig. 5. CPD conversion, MA selectivity and vanadium A.V. with the variation of V/P ratio. catalyst; V-Mo-P/TiO₂(Mo = 0.1) (conditions as in Fig. 4)

원자비가 0.1에서 2로 증가함에 따라 평균 산화수가 +4.76에서 +4.86으로 증가하였고 반응중 산화수의 변화량도 0.08에서 0.38로 증가하였다. 물리브덴의 원자비가 증가하면 CPD의 최대전화율(Xmax)은 다소 증가하지만 MA의 선택율은 감소하였다. 인의 원자비가 0.01에서 1.5까지 증가되었을 때 바나듐의 평균 산화수가 +4.76에서 +4.93으로 증가되었으며 반응중 바나듐의 산화수의 변화량도 증가하였다. 그러나 CPD의 전화율은 V/P 비가 1/0.1에서 최대가 된 후 감소하였고 최고 MA의 선택율(Smax)은 63%에서 35.9%까지 감소하였다.

3-3. 담체의 영향

Table 2 및 Fig. 6은 담체를 달리한 V-Mo-P 촉매

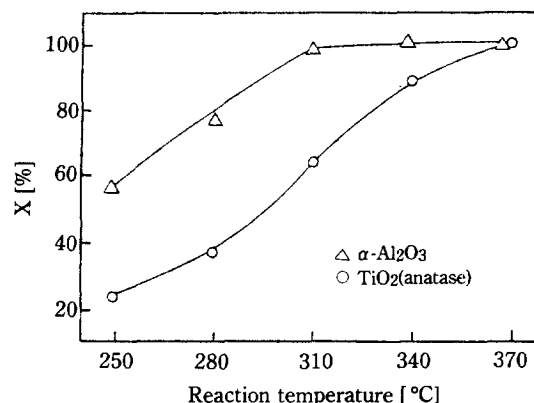


Fig. 6. CPD conversion with the variation of reaction temperature and supports. catalyst; V-Mo-P(1:0.1:0.01) space velocity; 4800 hr⁻¹ feed; 0.7 mole % CPD in air

의 활성과 바나듐이온의 평균 산화수를 나타내었다. 티타니아를 담체로 사용하는 경우 바나듐이온의 평균 산화수가 α-알루미나담체 보다 더 낮았는데 CPD의 전화율은 α-알루미나담체 촉매에서, MA의 선택율은 티타니아담체 촉매에서 더 높았다. Fig. 7에서는 Ti/V의 비에 따른 CPD의 전화율, MA의 선택율 및 바나듐이온의 평균 산화수를 나타내었는데 전화율은 Ti/V 비가 4까지는 급격히 증가하지만 그 이상에서는 거의 일정하며 선택율은 바나듐이온의 산화수가 가장 낮은 3.2에서 63%의 최고 전화율을 나타내었다. 이 촉매들의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 2θ가 20.3, 26.2 및 31.0에서 결정성 V₂O₅의 특성피

Table 2. The effect of supports on conversion of cyclopentadiene and selectivity of maleic anhydride.

Components	Supporting materials	Supported ^a amount	SA ^b m ² /gr.	A.V. ^c	T ₁₀₀ ^d (°C)	Tmax ^e (°C)	Xmax ^f (%)	Smax ^g (%)
V-Mo-P	TiO ₂ (anatase)	3.2	1.17	+4.76	370	310	69.0	63.0
V-Mo-P	α-Al ₂ O ₃	3.2	1.45	+4.85	315	270	58.6	45.0

Feed; 0.7 mole % CPD in air.

Space velocity; 4800 hr⁻¹.

Weight of catalyst; 0.25 gr.

* V:Mo:P mole ratio is 1:0.1:0.01.

a; Atomic ratio of V/supporting material.

b; Surface area of catalyst.

c; Average oxidation number of vanadium.

d; Temperature at which conversion reaches 100 %.

e; Temperature at which the selectivity of MA is maximum.

f; Conversion at which the selectivity of MA is maximum.

g; Maximum selectivity of maleic anhydride in reaction.

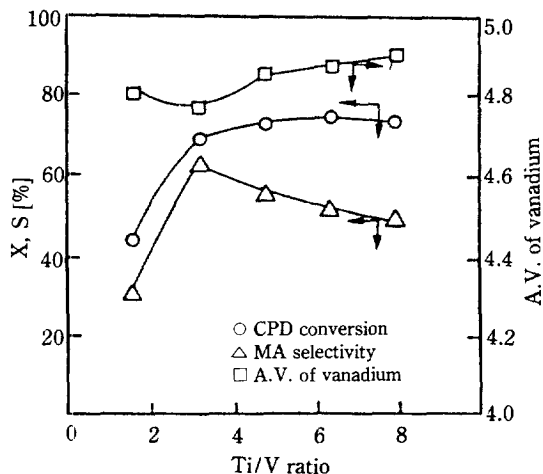


Fig. 7. CPD conversion, MA selectivity and vanadium A.V. with the variation of Ti/V ratio. catalysts; V-Mo-P(1:0.1:0.01)/TiO₂ (conditions as in Fig. 4)

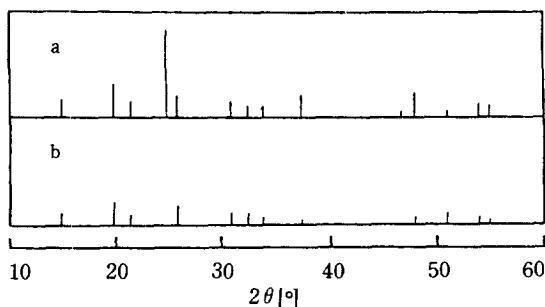


Fig. 8. XRD diagrams of supported V-Mo-P (1:0.1:0.01) mixed oxide catalysts with the variation of supports. a; TiO₂, b; α-Al₂O₃

크가 관찰되었는데 티타니아담체로 사용하는 경우가 α-알루미나를 담체로 사용하는 경우보다 결정성 V₂O₅가 더 많이 존재하였다.

3-4. TPD 및 TPR

Fig. 9는 담체에 따른 피리딘의 TPD 곡선을 나타내었다. 티타니아담체 촉매의 경우 540°C에서 커다란 하나의 피크가 관찰되었으나 α-알루미나담체 촉매의 경우 100-350°C, 410°C 및 500°C 이상의 고온에서 각각 탈착피크가 관찰되었다. 그러나 α-알루미나담체 촉매를 사용하는 피리딘의 분해실험 결과 480°C 이상에서 피리딘이 분해되어 480°C 이상의 탈착 피크는 피리딘으로 생각할 수 없으나 TPD 탈착 곡선의 면적은 흡착된

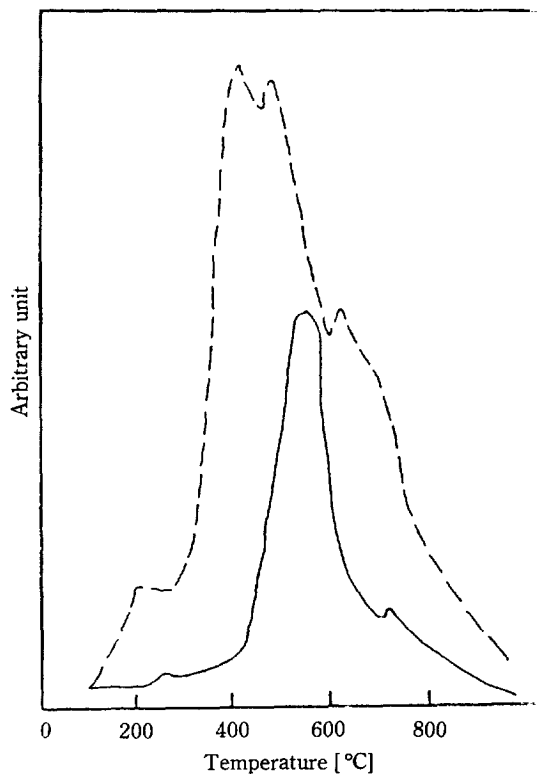


Fig. 9. TPD chromatogram of supported V-Mo-P (1:0.1:0.01) mixed oxide catalysts with the variation of supports. (---); α-Al₂O₃, (—); TiO₂

피리딘의 양과 비례하리라 생각된다. TPD 곡선의 면적 크기로 비교할 때 α-알루미나담체 촉매가 티타니아담체 촉매보다 피리딘의 흡착량은 더 많았다.

Fig. 10은 티타니아를 담체로 하여 조성을 달리한 V-Mo-P 촉매의 피리딘 TPD 곡선을 나타내었다. 산성산화물인 몰리브덴이나 인의 원자비가 증가하면 피리딘의 흡착량이 증가하여 산성도가 증가하였다.

Fig. 11과 12는 V-Mo-P 촉매의 조성 및 담체를 달리한 경우 소모된 수소량으로 구한 TPR 곡선을 나타내었다. 촉매의 조성을 달리한 경우 550°C 이하의 온도에서는 수소에 의한 환원도가 비슷하지만 그 이상의 온도에서 몰리브덴이나 인의 원자비가 증가하면 수소의 소모량이 증가하여 환원도가 증가하였다. 담체를 달리한 경우 환원개시 온도 및 환원량이 달랐는데 α-알루미나담체 촉매는 티타니아담체 촉매보다 더 낮은 온도에서 환원이 일어나기 시작하며 또 소모된 수소량도 더 많아 환원도가 더 컸다.

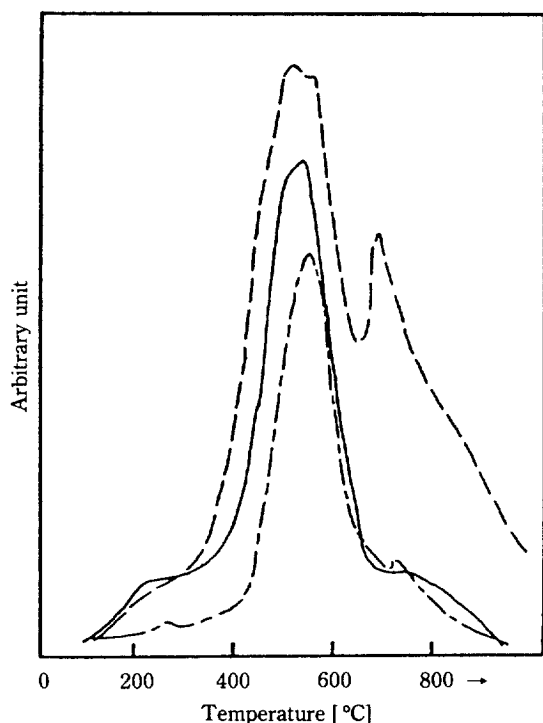


Fig. 10. TPD chromatogram of V-Mo-P/TiO₂ mixed oxide catalysts with the variation of V-Mo-P compositions.
(---); 1:2:0.01, (-----); 1:0.1:0.01, (-); 1:0.1:1

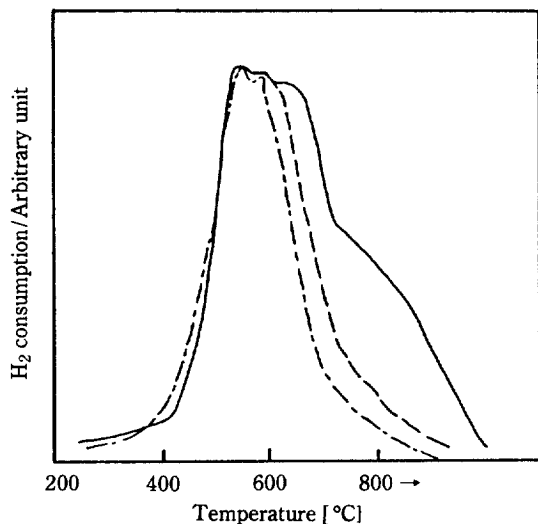


Fig. 11. TPR chromatogram of V-Mo-P/TiO₂ mixed oxide catalysts with the variation of V-Mo-P compositions.
(symbols as in Fig. 10)

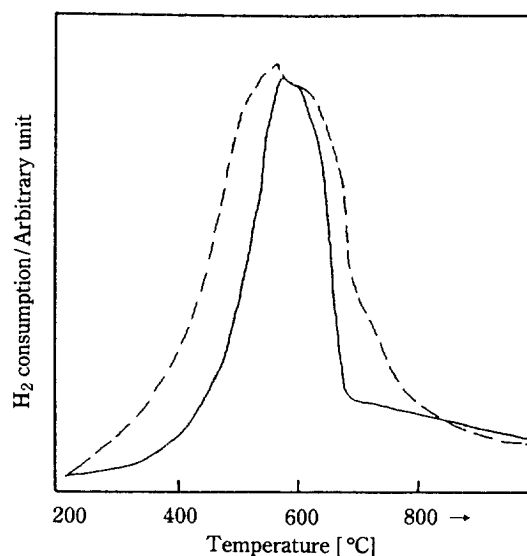


Fig. 12. TPR chromatogram of supported V-Mo-P (1:0.1:0.01) mixed oxide catalysts with the variation of supports.
(symbols as in Fig. 9)

3-5. IR

Fig. 13은 V-Mo-P 촉매의 조성과 담체에 따른 IR 스펙트라를 나타내었다. a는 V₂O₅만의 IR스펙트럼인데 1015 cm⁻¹ 및 980 cm⁻¹에서 각각 V⁵⁺=0, V⁴⁺=0의 특성밴드가 관찰되었다[16, 17]. b, c, d는 티타니아담체에서 V-Mo-P의 조성을 달리한 촉매의 IR스펙트럼인데 몰리브덴이나 인의 원자비가 작은 b에서는 1015 cm⁻¹와 980 cm⁻¹에서 특성밴드가 관찰되지만 몰리브덴이나 인의 원자비가 증가하면 980 cm⁻¹의 V⁴⁺=0 밴드가 없어지는 대신 1015 cm⁻¹의 특성밴드의 위치가 저파수 쪽으로 이동하거나 피크의 모양이 broad하게 나타났다. 또 α-알루미나담체 촉매의 경우 (e)에서도 1015 cm⁻¹에서만 흡수밴드가 관찰되었다.

4. 고 찰

탄화수소의 산화반응은 반응의 조건과 촉매의 산화환원 특성에 따라 완전산화반응과 부분산화반응이 평행적으로 또는 연속적으로 일어나며 금속산화물이 첨가되는 다성분계 V₂O₅ 산화촉매는 완전산화보다는 부분산화반응에 더 유효한 촉매로 알려졌다[18, 19]. 반응온도나 공간속도를 달리하는 경우나 V-Mo-P 촉매의 조성이나 담체를 달리하는 경우 무수말레인산의 선택율이

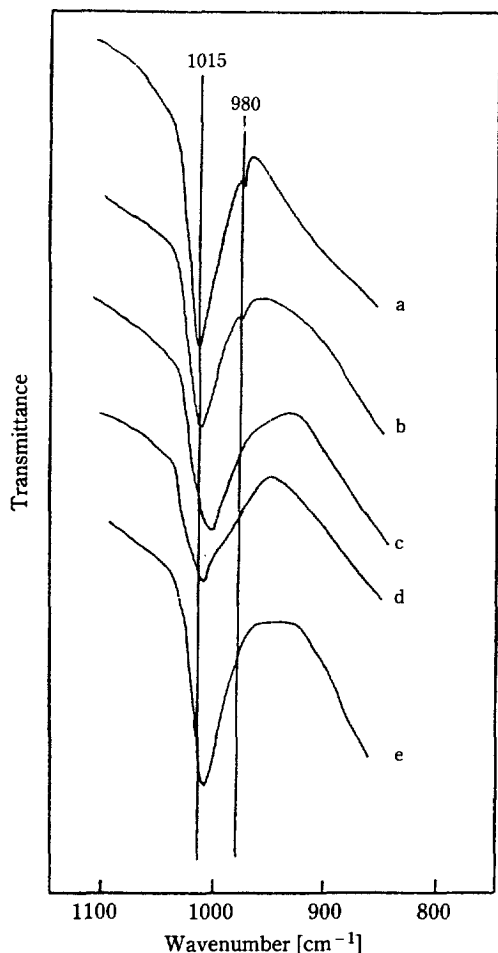


Fig. 13. IR spectra of supported V-Mo-P mixed oxide catalysts with the variation of V-Mo-P compositions and supports.

- a; V_2O_5 , b; $V-Mo-P(1:0.1:0.01)/TiO_2$
 c; $V-Mo-P(1:2:0.01)/TiO_2$
 d; $V-Mo-P(1:0.1:1)/TiO_2$
 e; $V-Mo-P(1:0.1:0.01)/\alpha-Al_2O_3$

각각 30-60%, 13-63%의 큰 폭으로 변했던 점은 반응 조건이나 촉매의 산-염기 특성에 따라 완전산화와 부분 산화반응이 평행적으로 진행되고, 또 반응온도가 310°C 이상과 5,000 hr⁻¹ 정도의 공간속도에서 무수말레인산의 선택율이 감소한 것은 생성된 무수말레인산의 순차 산화반응도 일어나기 때문이라 생각된다.

V_2O_5/TiO_2 촉매에서 산성산화물인 몰리브덴이나 인이 첨가되면 촉매의 산성도, 환원도 및 바나디움이온의 평균 산화수가 달라지고 또 촉매의 활성도 변하였다. 몰리브덴이나 인의 첨가량이 증가하면 수소반응에

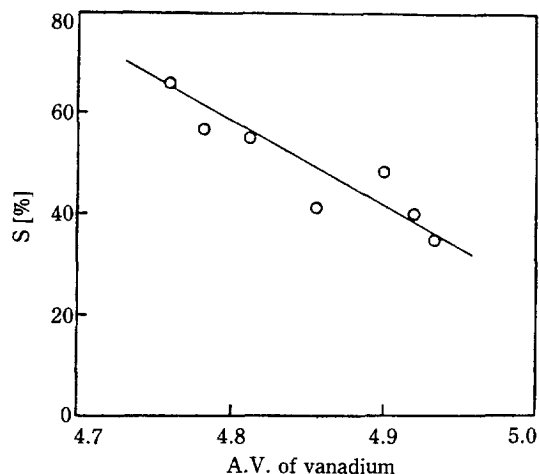


Fig. 14. Maleic anhydride yield with the variation of vanadium A.V..

의한 수소 소모량이 증가하여 촉매의 환원도가 증가하고, 또 $V^{5+}=0$ 와 $V^{4+}=0$ 의 흡수밴드의 강도나 위치가 변하였다. IR스펙트라에 의하면 (Fig. 13) $V^{5+}=0$ 와 $V^{4+}=0$ 의 특성밴드는 1015 cm⁻¹ 및 980 cm⁻¹에서 각각 관찰되는데 몰리브덴이나 인의 첨가량이 적은 촉매에서는 1015 cm⁻¹의 흡수밴드의 강도가 순수한 V_2O_5 보다 조금 감소하였으나, 첨가량이 증가하면 $V^{4+}=0$ 의 특성밴드인 980 cm⁻¹의 흡수밴드가 소실되면서 1015 cm⁻¹의 흡수밴드의 강도는 더욱 감소되었다. 흡수밴드의 파수도 산성산화물의 첨가량에 따라 이동하였는데 V : Mo : P = 1 : 0.1 : 1인 촉매에서 1012 cm⁻¹, V : Mo : P = 1 : 2 : 0.01 촉매에서는 1008 cm⁻¹로 수소의 소모량이 많아 환원도가 큰 촉매에서 $V^{4+}=0$ 의 신축진동의 파수가 저파수 쪽으로 이동되거나 피크의 형태가 broad하게 나타났다. 촉매의 반응활성은 이들 IR 흡수밴드의 형태와 상관관계를 보였는데 1015 cm⁻¹의 흡수밴드의 강도가 크고 980 cm⁻¹의 흡수밴드가 관찰된 촉매 (V : Mo : P = 1 : 0.1 : 0.01)에서 무수말레인산의 선택율이 높고, 980 cm⁻¹의 흡수밴드가 관찰되지 않고 1015 cm⁻¹의 흡수밴드의 강도가 약하거나 저파수 쪽으로 이동이 된 촉매에서 무수말레인산의 선택율이 낮았다. 이러한 현상은 담체를 달리한 촉매에서도 관찰되는데 수소의 소모량이 α -알루미나담체보다 많고 980 cm⁻¹의 $V^{4+}=0$ 의 흡수밴드가 관찰된 티타니아담체 촉매에서 무수말레인산의 선택율이 우수하였다. 이처럼 흡수밴드의 강도나 위치가 무수말레인산의 선택율과 상관관계를 보였던 점은 V-Mo-P 촉매에서 무수말레인산 생성의 활성성분은 V=0 또는 산소가 탈리한 V^{4+}

로 생각되며 환원도가 큰 촉매에서 무수말레인산의 선택율이 낮았던 점은 V^{4+} 가 환원에 의하여 V^{3+} 로 전하가 이행되기 때문이라 생각된다.

티타니아담체 V-Mo-P 촉매에서 촉매의 산성도는 몰리브덴이나 인의 함량이 증가하면 피리딘의 상대흡착량이 증가하여 (Fig. 10) 촉매의 산성도는 증가하고, 촉매의 산성도가 증가하면 CPD의 전화율은 증가되지만 무수말레인산의 선택율은 감소되었다 (Table 1). 또 담체를 달리하는 경우 피리딘의 상대 흡착량이 티타니아담체 보다 많았던 α -알루미나담체에서 전화율이 높은 반면 무수말레인산의 선택율은 더 낮았다. 이처럼 산성도가 큰 경우 전화율은 높지만 선택율이 낮았던 것은 부분산화반응보다는 촉매의 산점에 의한 완전산화반응이 우세하기 때문이라 생각된다.

V_2O_5 촉매의 바나디움이온의 평균 산화수는 V-Mo-P 촉매의 조성이나 담체의 종류에 따라 변하고 또 촉매의 반응활성도 변하였다. 바나디움이온의 평균 산화수가 +4.76에서 최고의 선택율 (63%)을, +4.93에서 가장 낮은 선택율을 나타내었는데 무수말레인산의 선택율은 바나디움이온의 평균 산화수와 직선적 상관관계 (Fig. 14)를 보였다. 따라서 V_2O_5 계 촉매를 사용한 시클로펜타디엔의 산화반응은 산성산화물인 몰리브덴이나 인을 첨가시키거나 담체를 달리하면 촉매의 산성도나 환원도가 변하고, 또 반응의 활성은 이들 촉매의 특성에 따라 달라지는데 무수말레인산의 선택율은 바나디움이온의 평균 산화수와 직접적인 상관관계를 보였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비에 의하여 이루어진 것입니다. 연구비를 지원해 준 재단에 심심한 사의를

표합니다.

REFERENCES

1. Varma, R.L. and Saraf, D.N.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**, 7 (1979).
2. Hodnett, B.K.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **27**, 373 (1985).
3. Sakai, F.: Japanese Patent, 7562930 (1975).
4. Otaki, T. and Hatano, M.: Japanese Patent, 7413113 (1974).
5. Barone, B.J.: U.S. Patent, 4153577 (1977).
6. Mount, R.A.: U.S. Patent, 4092269 (1978).
7. Pedersen, S.E. and Sheng, M.N.: U.S. Patent, 4200584 (1980).
8. Dzilyuma, E.Ye.: "Prep. of Cat. Proc. Int. Symp.", 187 (1976).
9. Nagemeguri, N. and Masumoto, M.: Japanese Patent, 5710665 (1957).
10. Honicke, D. and Griesbaum, K.: *Appl. Catal.*, **2**, 177 (1982).
11. Wohlfahrt, K. and Ernig, G.: *Hydrocarbon Processing*, Jun, 83 (1980).
12. De Maio, D.A.: *Chem. Eng.*, May, 104 (1980).
13. Nakamura, M., Kuwai, K. and Fujiwara, Y.: *J. Catal.*, **34**, 345 (1974).
14. Hodnett, B.K., Permann, Ph. and Delmon, B.: *Appl. Catal.*, **6**, 231 (1983).
15. Park, S.H., Tzou, M.S. and Sachtler, W.M.H.: *Appl. Catal.*, **24**, 85 (1986).
16. Centi, G., Trifiro, F. and Poli, G.: *Appl. Catal.*, **19**, 225 (1985).
17. Garbassi, I., Bart, J.C.J., Montino, F. and Petrini, G.: *Appl. Catal.*, **16**, 271 (1985).
18. Busca, G., Centi, G., Trifiro, F. and Lorenzelli, V.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 1337 (1986).
19. Hodnett, B.K.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**, 373 (1985).