

12-몰리브도인산계 촉매상에서 Isobutyraldehyde로부터 Methacrolein으로의 산화탈수소반응

권태석·유제관·김형진

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 3월 4일 접수, 1988년 7월 28일 채택)

The Oxidative Dehydrogenation of Isobutyraldehyde to Methacrolein over a Series of 12-Molybdophosphoric Acid

Tae Suk Kwon, Je Kwan Yu, and Hyung Jin Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Han Yang University
(Received 4 March 1988; accepted 28 July 1988)

요 약

알칼리 및 알칼리토금속으로 치환된 12-molybdophosphates 촉매상에서 isobutyraldehyde로부터 methacrolein으로의 산화탈수소반응을 고정층반응기로 상압하에서 실시하였다. 촉매의 제조는 Tsigdinos 제조법에 따라 행하였으며 X-ray 및 FT-IR를 사용하여 그 구조를 확인하였다. 반응실험결과 대부분의 촉매에서 90% 정도의 높은 MAC 선택율을 보였으며 Cs염의 경우 95%로 가장 좋은 선택율을 보였다. 이와같이 비교적 높은 선택율을 보인 것은 헤테로폴리산 촉매의 Keggin구조중 bridge oxygen이 isobutyraldehyde의 산화탈수소반응에 탁월한 기능을 가지고 있으며 생성물인 물에 의해 부반응들이 억제되었기 때문인 것으로 사료된다.

Abstract—The catalytic oxidative dehydrogenation of isobutyraldehyde to methacrolein over 12-molybdophosphoric acid and its alkali & alkaline earth metal salts has been studied at atmospheric condition in a flow reactor system.

Catalysts were prepared by Tsigdinos method and these compositions and structures were verified by X-ray diffraction and FT-IR.

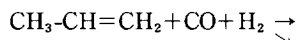
Most catalysts showed about 90% selectivity and among them Cs salt was best.

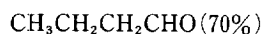
This valuable catalytic result is maybe related with the dehydrogenation function of the bridge oxygen on the catalyst and the effective inhibition of side reactions by water interaction with catalyst.

1. 서 론

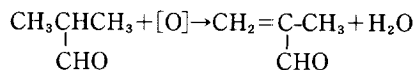
Olefin계 화합물을 코발트 등의 촉매하에서 일산화탄소 및 수소와 반응시켜 카르보닐 화합물을 얻는 oxo반응(혹은 hydroformyl 반응)에서 일반적으로 nor-

mal-aldehyde가 주생성물이 되고 iso-aldehyde가 부산물로써 생성된다[1]. Propylene을 반응물로 사용할 경우 130~160°C, 1500~3000 psi, 코발트 촉매하에서 다음과 같은 비율로 반응이 일어난다.





이러한 상기 oxo process에 의하여 제조된 n-butyraldehyde는 공업적으로 유용한 염화비닐계 수지의 가소제인 2-ethylhexanol의 합성에 사용되지만 부산물인 isobutyraldehyde의 용도개발은 아직 미진한 상태로 큰 관심사가 되고 있다[2]. 따라서 이와같은 부산물의 이용 및 개발의 일환으로 포화알데히드인 isobutyraldehyde (IBA)를 탈수소시켜 불포화 알데히드인 methacrolein (MAC)를 얻고 이 MAC를 비닐계 수지의 단량체로 이용하거나 산화시켜 methacrylic acid와 그 ester 등과 같은 유용한 화합물의 합성에 이용할 경우 그 경제적 효과는 대단히 크다고 할 수 있다. 이러한 유기화합물의 공업적인 탈수소반응은 주로 산소를 반응물과 동시에 주입하여 금속산화물의 복합촉매상에서 격자산소를 이용하여 다음과 같은 반응을 거치게 한다.



현재까지 포화알데히드의 탈수소반응에 유효한 촉매로 금속산화물에 관한 연구가 많이 보고되어 왔다. 즉村上 등은 Mo-P계 산화물, Tipper[4, 5] 등은 Bi-Mo-P계 산화물이 유효한 촉매라고 보고하였으며 이외에도 카르보닐 화합물을 탈수소 하기 위해 여러 금속산화물이 사용되어 왔다[6-12]. 또한 Hargis 등은 기상산소 없이 몇가지의 금속산화물을 사용하여 IBA를 MAC로 탈수소 시킬 수 있다고 보고하였다[13]. 그러나 이러한 방법은 재산화공정이 별도로 필요하기 때문에 기상산소를 포함하는 촉매반응의 연구가 시작되었다. 그후 Rennard 등[14]은 MgCrFeO_4 , ZnCrFeO_4 촉매, Akimoto 등[15]은 Bi_2O_3 - MoO_3 계 촉매상에서 각각 기상산소를 포함하는 IBA의 산화탈수소 반응시 MAC의 선택도가 60~70% 정도라고 보고한 바 있다.

그런데 근년에 아크릴로 니트릴 합성시 ammoxidation용 촉매로 개발된 헤테로폴리산계 화합물이 저급 올레핀과 알데히드 등의 산화반응 및 탈수소반응 등에 특출한 활성을 나타내고 있다. 또 헤테로폴리산 촉매는 고체산이면서 동시에 산화·환원의 이원적 특성을 갖고 있고 여러 금속원소들로 치환할 수 있는 등 다양한 성질을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다[16]. 따라서 본 연구에서는 헤테로폴리산계 화합물을 IBA의 산화

탈수소용 촉매로서 활용하기 위해 촉매의 제조 및 확인과 촉매환원에 따른 구조변화 등을 조사하고 반응실험을 통해 알칼리 및 알칼리토금속으로 치환된 촉매의 활성변화 등을 관찰함으로써 얻어진 결과를 토대로 전반적인 촉매 반응성질을 이해하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약 및 촉매제조

본 실험에 사용한 시약으로는 특급의 isobutyraldehyde (IBA)와 촉매제조용으로 쓰인 무수몰리브덴산, 85% 인산 그리고 알칼리 및 알칼리토금속의 탄산염 또는 질산염 등을 사용하였다. 헤테로폴리산계 촉매의 기본산인 12-몰리브도인산은 무수몰리브덴산(MoO_3)과 85% 인산을 증류수에 P:Mo=1:12가 되게 섞어 가열 교반하여 제조하였으며 이 기본산의 금속염들은 기본산의 수소이온과 금속이온의 치환비에 따른 이론적 혼합에 의하여 치환할 금속의 탄산염 또는 질산염을 첨가해 가열, 교반하여 제조하였다. 이것은 Tsigdinos의 제조방법을[17] 따른 것이며 제조된 헤테로폴리산계 몰리브도인산과 그의 금속염들은 건조기에서 15시간 120°C에서 건조시켜 결정화하였다. 그리고 공기중에서 300°C, 3시간 동안 소성시키고 10-12 mesh로 분쇄하여 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

IBA의 산화탈수소 반응에 사용된 장치를 Fig. 1에 도시하였다. 반응관은 고정층 관형반응기를 사용하였으며 직경 15mm, 길이 28cm인 Pyrex관으로 중간 부위에 촉매를 충전할 수 있도록 제작하였다. 그리고 질소와 산소를 Needle Valve에 의해 조절하여 capillary flowmeter를 지나 silica-gel trap에서 수분을 제거한 후 vaporizer에 들어가게 하였다. 한편 원료인 IBA는 microfeeder에 의해 공급하고 vaporizer 입구에서 gas에 의해 기화되어 주입되게 하였다. Vaporizer는 반응물이 기화되기 충분하게 200°C로 가열하였고 기화된 반응물은 촉매 2gram이 충전된 반응기로 보내진다. 이때 반응층의 온도는 chromel-alumel 열전대로 측정하였고 전기로와 temperature controller에 의해 조절하였다. 그리고 반응기로부터의 생성물은 gas sampler에서 일정량 채취하여 G.C.로 분석하였다. 분석시 column은 PEG-1500과 silica-gel을 사용하였다. Carrier gas로는 수소를 사용하였으며 반응 gas의 공급속도는 vent되는 부분에 설치된

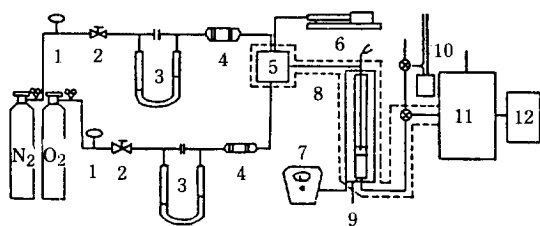


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. Pressure gauge
2. Needle valve
3. Capillary flowmeter
4. Silica-gel trap
5. Vaporizer
6. Microfeeder
7. Temperature controller
8. Heating region
9. Reactor
10. Soap film flowmeter
11. Gas chromatograph
12. Recorder

soap film flowmeter를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

12-molybdophosphoric acid와 그의 금속염은 많은 헤테로폴리 화합물중 가장 대표적인 예로써 인산기 (PO_4^{3-})와 무수몰리브덴산 (MoO_3) 12개가 축합된 음이온 ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$)과 proton 혹은 금속이온과 일정량의 결정수가 결합된 양이온 ($\text{H}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}$)으로 이루어진 3차원적 결정구조를 가지고 있다. 이러한 헤테로폴리 화합물의 구조는 IR에 의한 음이온 (Keggin 구조)의 분석과 XRD에 의한 3차원적 결정구조의 분석으로 확인될 수 있다[16]. 본 실험에서 제조한 촉매의 XRD 분석결과를 Fig. 2-4에 도시하였다. 대부분의 촉매들의 경우 XRD 특성 peak는 보고된 문헌의 결과와 거의 일치함을 볼 수 있었고 약간의 차이는 촉매제조시 반응온도 등으로 인한 결정수의 변화에 의한 것으로 생각되며 기본적인 촉매구조에는 큰 차이가 없는 것으로 추정된다[18, 19]. Fig. 5는 기본산의

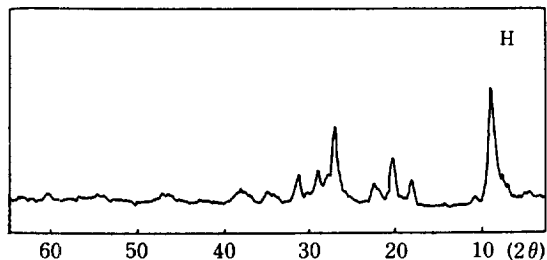


Fig. 2. X-ray spectra of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

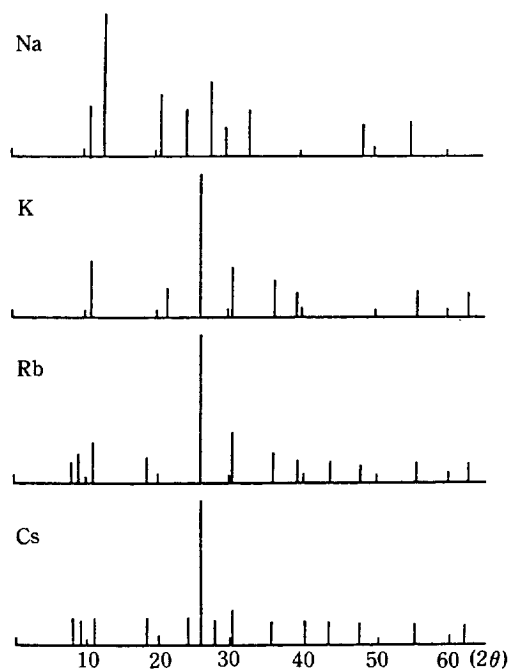


Fig. 3. X-ray spectra of alkali metal 12-molybdophosphates.

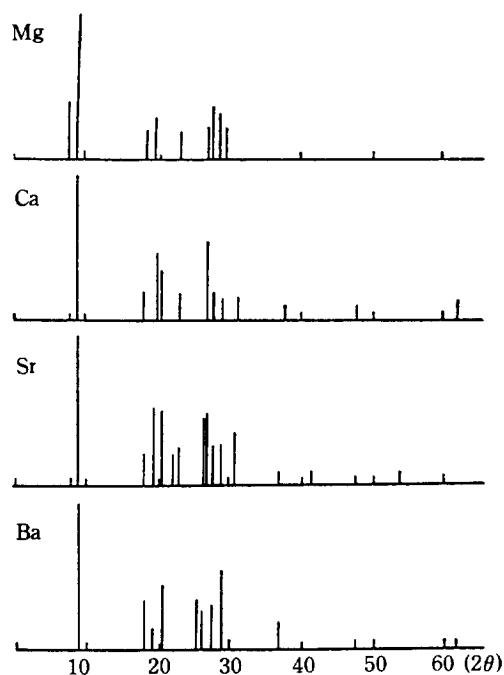


Fig. 4. X-ray spectra of alkaline earth metal 12-molybdophosphates.

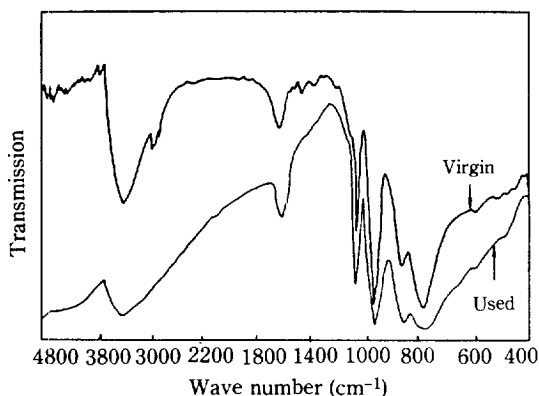


Fig. 5. IR spectra of used $H_3PMo_{12}O_{40}$.

FT-IR spectra로써 wave number(cm^{-1}) 1060의 P-O bond, 960의 Mo=O bond, 870~790의 Mo-O-Mo bond 등의 heteropoly anion의 특성 bond가 잘 나타나 있다[18]. 그리고 반응과정중 반응물인 IBA에 의한 기본산 촉매의 환원과정을 분석한 FT-IR spectra로써 사용전의 촉매와 사용후의 촉매를 비교해 볼 때 wave number 870~790의 Mo-O-Mo bond의 intensity가 일부 감소하였음을 볼 수 있었다. 이러한 IR분석 결과는 IBA의 탈수소반응시 촉매의 구조는 비교적 안정하나 촉매표면의 Keggin 구조중 일부의 bridge oxygen이 환원 및 재산화 과정을 반복하는 Redox 기능을 가지고 반응에 참여한 결과 약간 환원된 상태에 있는 것으로 생각된다. 본 실험의 반응시 촉매는 2gram 평량하여 사용하였다. 반응온도는 200-300°C까지 변화시켰고 원료의 공급속도는 6.1×10^{-3} gmol/hr로 고정하여 공급하였으며 이때 contact time은 331 gcat·hr/gmol이었다. Fig. 6은 기본산 촉

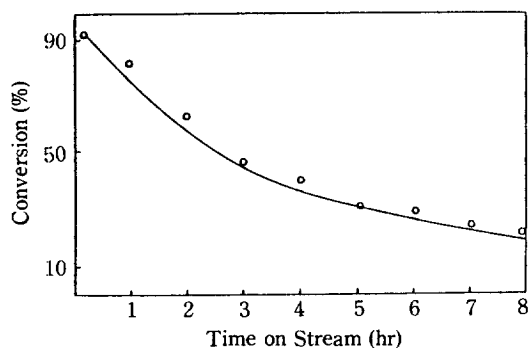


Fig. 6. Conversion variation in the catalytic dehydrogenation of IBA without oxygen over $H_3PMo_{12}O_{40}$.

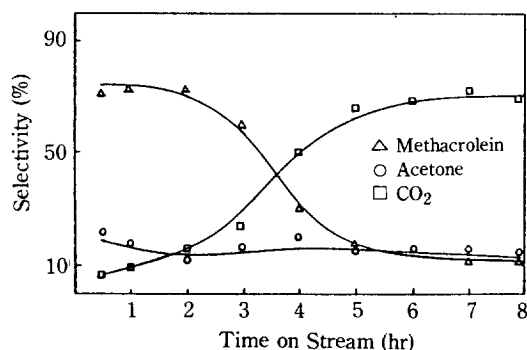


Fig. 7. Selectivity variation in the catalytic dehydrogenation of IBA without oxygen over $H_3PMo_{12}O_{40}$.

매에 대해 기상산소를 주입하지 않은 경우 반응온도 300°C에서 시간의 경과에 따른 IBA의 전환율의 변화를 나타냈고 Fig. 7은 이 경우의 생성물의 분포를 선택도로 나타낸 것이다. 전환율은 초기에 급격히 감소하여 시간이 경과함에 따라 점차 감소하였으며 이때 생성물의 분포는 MAC의 경우 초기에서 2시간 30분동안 약 70% 정도로 거의 일정하다가 급격히 감소하는 경향을 볼 수 있었는데 이것은 반응에 참여하는 격자산소의 감소 때문인 것으로 예측된다. Fig. 8은 반응온도 300°C에서 기본산 촉매에 대해 기상산소를 IBA : O_2 = 2 : 1과 IBA : O_2 = 1 : 1.5로 각각 주입한 경우로써 먼저 반응물인 IBA에 대해 기상산소의 공급이 상대적으로 충분하지 못한 IBA : O_2 = 2 : 1인 경우 초기 85%에서 시간이 경과함에 따라 전환율은 점차 감소하여 5시간 경과 후 70% 정도로 정상상태에 도달하는 것을 볼 수 있었고 상대적으로 O_2 의 공급이 충분하다고 생각되는 IBA : O_2 = 1 : 1.5의 경우 초기에서부터 약 90% 정도

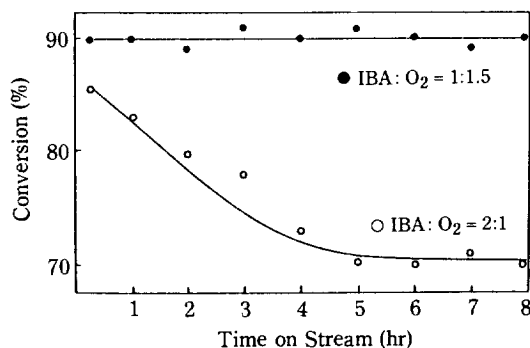


Fig. 8. Conversion variation with gas oxygen ratio in the catalytic dehydrogenation of IBA over $H_3PMo_{12}O_{40}$.

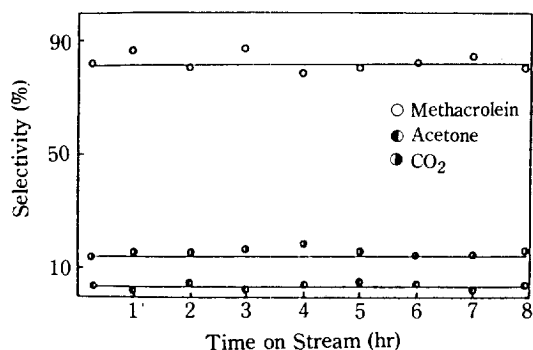


Fig. 9. Selectivity variation in the catalytic dehydrogenation of IBA over $H_3PMo_{12}O_{40}$ with $IBA/O_2 = 1/1.5$.

로 정상상태에 도달하는 것을 볼 수 있었다. 이는 반응에 참여하여 비어있는 격자 산소의 site에 기상산소의 공급이 충분하여 반응에 참여하는 격자산소와 빈 격자 산소의 site에 보충되는 기상산소의 비가 거의 평형을 이루워 초기에서부터 정상상태에 도달한 것이라 생각된다. Fig. 9는 $IBA : O_2 = 1 : 1.5$ 인 경우 생성물의 분포를 selectivity로 나타낸 것으로 MAC 80%, CO_2 14%, Acetone 6% 정도로 촉매활성 변화와 거의 유사한 경향을 볼 수 있었다. Fig. 10은 기본산 촉매에 대해 반응온도 $300^\circ C$, 접촉시간 $331 \text{ gcat} \cdot \text{hr/gmol}$ 에서 기상산소에 대한 반응의존도를 나타낸 것으로 반응물이 $IBA : O_2 = 1 : 1.5$ 인 경우 기준해 볼 때 기상산소의 공급이 적은 경우 전반적으로 촉매활성이 떨어지는 것을 볼 수 있으며 그 이상인 경우 전환율은 거의 90% 정도로 일정하나 기상산소의 과잉공급으로 인하여 CO_2 의 생성이 늘어나 MAC의 선택도가 감소한 것으로 생

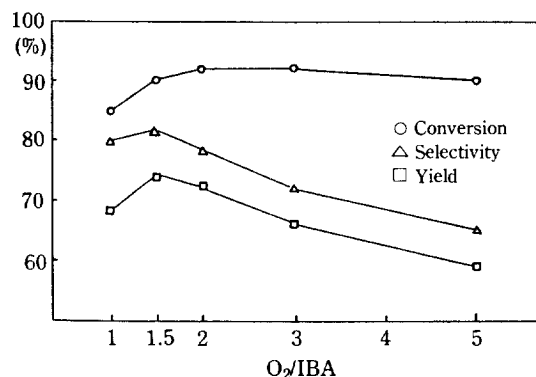


Fig. 10. Gas oxygen effect on the catalytic activities of IBA dehydrogenation over $H_3PMo_{12}O_{40}$.

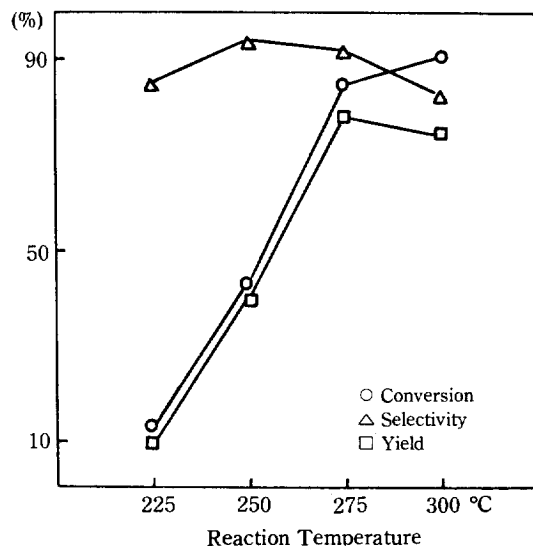
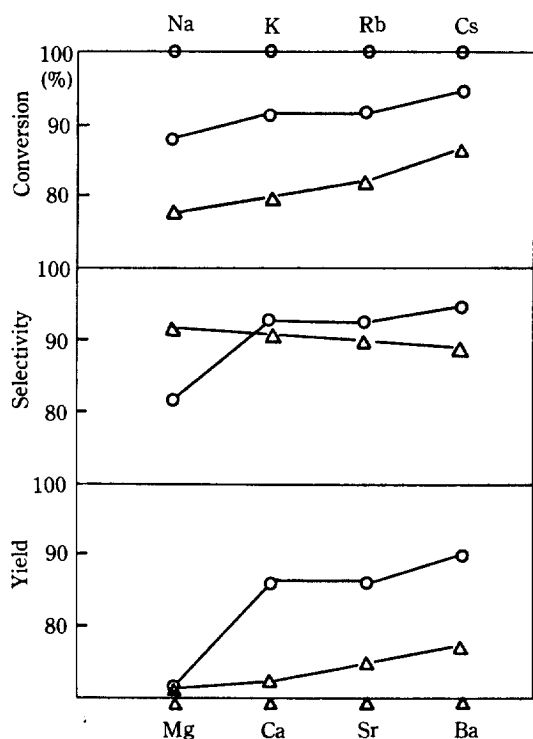


Fig. 11. Temperature effect in the catalytic IBA dehydrogenation over $H_3PMo_{12}O_{40}$.

각된다. 그리고 반응물이 $IBA : O_2 = 1 : 1.5$ 인 경우 IBA의 전환율은 90%, MAC의 선택도는 82%, 수율은 74%로 MAC의 생성이 가장 좋았으며 그러므로 이후의 실험은 반응물인 IBA와 기상산소 O_2 의 비율을 $1 : 1.5$ 로 하여 실험을 행하였다. Fig. 11은 기본산 촉매에 대해 원료를 56 cc/min ($IBA : 4.3$, $O_2 : 6.4\%$, diluent N_2)의 유속으로 공급하여 온도변화에 따른 촉매활성의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 IBA의 전환율은 반응온도가 증가함에 따라 증가하였고 MAC로의 선택도는 $250^\circ C$ 에서 94%이고 수율은 $275^\circ C$ 에서 78%로 최대를 나타냈다. Table 1은 IBA의 탈수소 반응시 알칼리 및 알칼리토금속으로 치환된 촉매에 대한 활성을 반응온도의 변화에 따라 나타낸 것이다. 이 결과에서 알칼리 금속으로 치환한 촉매의 경우 $275^\circ C$ 에서 최대의 MAC 수율을 나타냈으며 알칼리토류금속으로 치환한 경우 $300^\circ C$ 에서 최대를 나타냈다. 또한 MAC 선택도는 두 경우 모두 $250^\circ C$ 에서 최대를 나타낸 것을 볼 수 있었다. Fig. 12는 $275^\circ C$ 에서 촉매의 치환금속에 따른 IBA 전환율, MAC 선택도 및 수율을 각각 도시한 것이다. Fig. 13은 알칼리금속의 대표적인 경우로써 기본산을 Cs으로 치환한 경우 반응온도에 따른 촉매활성 변화를 나타냈다. 기본산과 마찬가지로 MAC로의 선택도는 $250^\circ C$ 에서 98%로 가장 좋았고 수율은 $275^\circ C$ 에서 90%로 가장 좋았으며 이때 전환율은 95%, MAC 선택도는 95%였다. Fig. 14는 알칼리토금속의 대표적인 경우로써 Ba로 치환한 경우 온도에

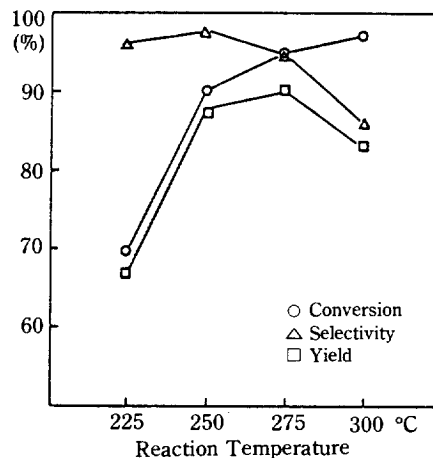
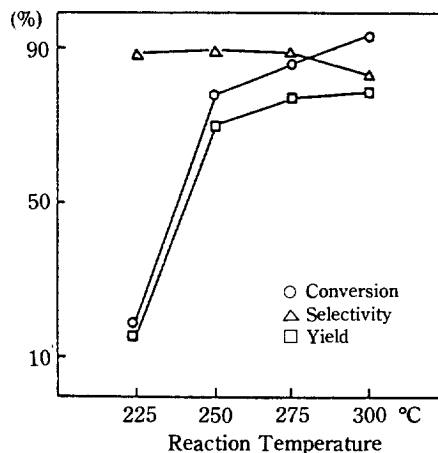
Table 1. Catalytic activities of IBA dehydrogenation over alkali & alkaline earth metal salts catalysts

Catalyst	Conversion of isobutyraldehyde (%)			Selectivity of methacrolein (%)			Yield of methacrolein (%)		
	300	275	250 °C	300	275	250 °C	300	275	250 °C
H ₃ P	90	85	42	82	92	94	74	78	40
Na ₃ P	90	88	70	68	82	92	61	72	64
K ₃ P	95	92	82	86	93	95	82	86	78
Rb ₃ P	94	92	80	86	93	96	81	86	77
Cs ₃ P	97	95	90	86	95	98	83	90	88
Mg _{1.5} P	85	78	45	86	92	91	73	72	41
Ca _{1.5} P	88	80	55	88	91	93	77	73	51
Sr _{1.5} P	90	83	62	85	90	94	77	75	58
Ba _{1.5} P	94	87	78	84	89	90	79	77	70

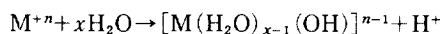
**Fig. 12. Activity changes in the catalytic dehydrogenation of IBA over alkali & alkaline earth metal salts catalysts.**

따르는 촉매활성을 도시킨 것인데 선택도는 250°C에서 90%, 수율은 300°C에서 78%로 최대였으며 이때의 전환율은 94%, 선택도는 84%이었다.

이상의 반응실험으로부터 IBA의 산화탈수소 반응은 크게 주반응인 MAC의 생성반응과 그외의 부반응으로 나누어 생각할 수 있다. 즉 첫째 주반응은 IBA가 격자

**Fig. 13. Temperature effect in the catalytic IBA dehydrogenation over Cs₃PMo₁₂O₄₀.****Fig. 14. Temperature effect in the catalytic IBA dehydrogenation over Ba₃(PMo₁₂O₄₀)₂.**

산소에 의해 산화탈수소되어 MAC와 H₂O로 되는 경우이며 이때 헤테로폴리산 촉매의 격자산소는 Keggin 구조의 bridge oxygen이라고 생각된다. 둘째 부반응은 생성물인 MAC의 일부가 헤테로폴리산 촉매의 산성 site에 흡착하여 기상산소와 산화반응 및 분해반응을 일으켜 Acetone, CO, CO₂ 등의 부산물을 생성하는 경우이다. 한편 헤테로폴리산염 촉매의 산성성질은 치환된 금속이온과 결정수의 결합정도에 의해 산성의 세기가 정해지는 것으로 Ono 등[20]이 연구, 보고한 바 있다. 즉



여기서 금속이온과 물분자의 인력이 클수록 proton의 생성경향이 커져 강한 산성을 보이며 존재하는 결합수의 양이 많을수록 금속이온의 효과는 감소하여 약한 산성을 띄게 된다.

본 실험결과에서는 Na를 제외한 알칼리금속이 좋은 촉매활성을 보여주고 있는데 이것은 전하량이 큰 금속일수록 이온-물간의 결합이 강해져서 산성이 증가하게 되고 반응시 산성 site에 의한 부반응이 일어나기 쉬운 때문인 것으로 생각된다. 그러나 촉매활성 및 선택성의 차이는 미소하였으며 이것은 IBA의 산화탈수소반응시 생성된 물이 촉매표면에서 부반응을 일으키기 쉬운 산성 site에 물리흡착 혹은 화학흡착함으로써 산성 site에 흡착된 반응물 및 생성물에 의해 일어날 수 있는 부반응들을 억제하였기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. 헤테로폴리산 및 그 염은 Tigdinos 제법에 의해 제조하였고 IR 및 XRD 분석 결과로부터 그 결정구조가 잘 형성되어 있음을 확인하였다.

2. IBA의 산화탈수소반응은 헤테로폴리산의 Keggin 구조중 bridge oxygen의 Redox 반응에 의해 진행됨을 반응실험 및 IR 분석 결과로부터 예측할 수 있었다.

3. 헤테로폴리산 및 그 염촉매에 의한 IBA의 산화탈수소반응은 MAC 선택도가 90% 정도였으며 이러한 높은 촉매활성은 헤테로폴리산의 Keggin 구조중 bridge oxygen이 탁월한 탈수소 기능을 가지고 있으며 또한 반응시 생성된 물이 산성 site에 흡착되어 부

반응들을 억제하였기 때문인 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 과학재단 연구비에 의해서 수행된 것입니다.

REFERENCES

- Groggins, P.H.: "Unit Processes in Organic Syntheses" p651, McGraw-Hill Book Co., New York, U.S.A. (1958).
- 新海幹夫: 石油と石油化学, **13**, 92 (1969).
- 村上雄一: 日本化学會 第22年回 講演豫稿集 IV, p191.
- Tipper, C.F.H. and Charles, F.H.: Brit. Patent, 124, 797 (1965).
- Tipper, C.F.H. and Mattewea, C.J.: *J. of Catal.*, **17**, 81 (1967).
- Adams, C.R. and Jennings, T.J.: *J. of Catal.*, **2**, 63 (1963).
- Bleijenberg, A.C., Lippens, B.C., and Schuit, G.C. A.: *J. of Catal.*, **4**, 581 (1965).
- Boutry, P., Montarnal, P., and Wrzyszczy, J.: *J. of Catal.*, **13**, 75 (1969).
- Callahan, J.L. and Pertisser, B.: U.S. Patent, 3, 198, 750 (1967).
- Batist, Ph. A., Kapteijns, B.S., and Schuit, G.C.A.: *J. of Catal.*, **7**, 33 (1967).
- Blasse, G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1124 (1966).
- Lakshmanan, R.K. and Rouleau, D.: *Canad. J. of Chem. Eng.*, **47**, 45 (1967).
- Hargis, C.W. and Young, H.S.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **5**, 1 (1966).
- Rennard, R.J., Innes, R.A., and Swift, H.E.: *J. Catal.*, **30**, 128 (1973).
- Akimoto, M., Ichikawa, K., and Echigoya, E.: *J. Jpn. Chem. Soc.*, **9**, 1293 (1977).
- Lee, W.Y.: *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **17**, 5, 317 (1979).
- Tsigdinos, G.A.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 267 (1967).
- Sakata, K., Misono, M., Konish, Y., and Yoneda, Y.: *Bull. Chem. Soc.*, **55**, 400 (1982).
- Sakata, K., Misono, M., Konish, Y., and Yoneda, Y.: *J. of Catal.*, **77**, 169 (1982).
- Baba, T., Watanabe, H., and Ono, Y.: *J. Phys. Chem.*, **87**, 2406 (1983).