

혼합산화물 촉매에 의한 무수말레인산의 합성(II) — 담지 V-P 산화물 촉매에 의한 1-Butene의 산화반응 —

김재승·박남국·김영철

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1988년 7월 7일 접수, 1988년 11월 28일 채택)

Synthesis of Maleic Anhydride over Mixed Oxide Catalyst(II) — Catalytic Oxidation of 1-Butene over Supported V-P Oxide Catalyst(II) —

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

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chonnam National University, Kwang-ju 500-757, Korea
(Received 7 July 1988; accepted 28 November 1988)

요 약

촉매 소성온도를 달리한 V-P/TiO₂ 촉매에서 1-butene의 기상산화반응에 의한 무수말레인산의 합성반응을 연구하였다. 촉매의 소성온도에 따라 상전이가 일어나는데 금속산화물은 소성온도 400°C에서 amorphous로부터 crystalline으로, 티타니아는 600°C에서 anatase로부터 rutile형으로 변하였다. 이 촉매의 구조변화는 1-butene의 반응활성에 크게 영향을 미쳤는데 무수말레인산의 선택율이 가장 높은 촉매는 520°C에서 소성한 촉매였다.

산화-환원반응기구에 의하여 속도론적 고찰을 하였는데 1-butene의 분압이 낮은 영역에서 1차 속도식으로 해석이 가능하였다.

Abstract — The vapor phase catalytic oxidation of 1-butene to maleic anhydride was studied over V-P/TiO₂ catalysts which different calcination temperatures.

The evaluation of phase strongly depended on calcination temperature. The temperature of a structural transformation of metal oxide from amorphous to crystalline was observed at 400°C and that of titania from anatase to rutile was at 600°C.

The structural changes had pronounced effect on the catalytic activity for the oxidation of 1-butene, and the maximum yield of maleic anhydride was observed for the catalyst calcined at 520°C.

The kinetics data were studied with a redox mechanism. The data obtained under the conditions of low partial pressure of butene could be explained in terms of the pseudo-first order kinetics.

1. 서 론

불포화 폴리에스테르수지 등의 원료로 이용되는 무수말레인산은 벤젠의 공기산화에 의하여 공업적으로 생산

되어져 왔다. 그러나 최근 C₄ 탄화수소의 경제적 이용에 대한 산업계의 관심이 높아지면서 C₄ 탄화수소 특히 n-butene, 1-3-butadiene 및 furan으로부터 무수말레인산의 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

C₄ 탄화수소의 산화반응에 유효한 촉매로는 벤젠 산화반응에 유효했던 V₂O₅-MoO₃계 촉매보다는 V₂O₅-P₂O₅계를 기본으로 하여 타성분을 복합시키거나, 또는 V₂O₅에 Co, B, Bi, Sb, Te 등을 첨가한 촉매계가 사용되고 있지만 공업적으로는 V₂O₅-P₂O₅의 이성분 촉매가 사용되고 있다[1-4].

V₂O₅-P₂O₅계 촉매는 조제방법, 담체 및 P/V 원자비에 따라 촉매의 결정상태가 달라지는데 n-butene을 원료로 하는 경우 고선택적인 P/V 원자비는 1.5-1.6이며 촉매의 결정상태는 (VO)₂P₂O₇[5, 6], α-VOPO₄[7] 및 β*-phase[8]로 알려져 있으나 담지촉매의 경우 촉매의 소성온도에 따른 V나 P의 표면상태에 관하여는 많은 연구가 되어 있지 않다.

V₂O₅계 촉매에서 탄화수소의 산화반응은 촉매의 격자산소가 이용된 산화-환원반응기구에 의하여 진행되는 무수말레인산은 butadiene과 furan을 경유하여 생성되고, CO_x의 부생생물은 각 중간 반응단계의 병렬반응으로 생성되는 것으로 알려졌다[9-11]. 그러나 담지 V₂O₅-P₂O₅상에서 1-butene의 부분 산화반응에 대한 각 중간 반응단계에 대한 속도론적 고찰은 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 티타니아 담지 V-P 산화물 촉매를 사용하여 1-butene의 산화반응을 실험하여 촉매의 소성온도의 영향과 속도론적 고찰을 하였다. 소성온도에 따른 촉매의 구조변화를 X-선회절 분석과 전자현미경으로 관찰하여 반응활성과 비교하였으며 각 반응단계의 속도상수는 Mars, Van Krevelen의 산화-환원반응기구[12-14]를 적용하여 구하였다.

2. 촉매조제 및 실험

2-1. 촉매

티타니아 담지 V-P 산화물 촉매는 함침법으로 조제하였으며 P/V 원자비는 1.5, 담지량은 34 mole%로 아래와 같이 조제하였다.

소정량의 바나디움(V₂O₅; Waco pure chem., GR)과 염산(37% HCl; Kanto chem., GR)을 냉각기가 설치된 삼각플라스크에 넣고 바나디움이 완전히 환원되어 등청색 용액이 될 때까지 환류시키며 교반하였다. 이 용액에 P/V 원자비가 1.5가 되도록 소정량의 인산(85% H₃PO₄; Junsei chem., GR)을 첨가하고 1시간 교반한 후 비이커에 옮겨 티타니아 담체(TiO₂; 참조 촉매, 일본 촉매학회)를 넣고 교반하면

서 증발시켰다. 이 wet slurry는 120°C에서 24시간 건조시킨 후 100-120 mesh로 분쇄하여 공기중에서 소성온도별로 8시간 소성하여 촉매로 사용하였다.

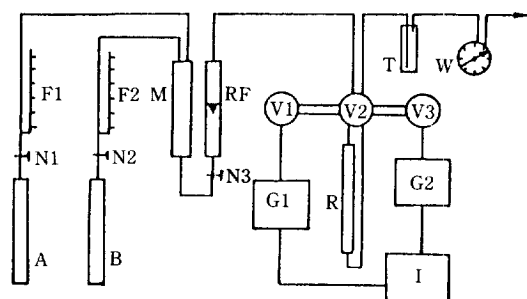
2-2. 실험장치 및 방법

본 연구의 반응실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 통상의 상압 고정층 유동계 반응장치를 사용하였다. 반응물인 butene과 공기는 니들밸브와 모세관 유량계를 거쳐 혼합기에 각각 도입되어 균일하게 혼합된 후 반응기로 도입되었다.

반응기는 내경이 10 mm인 U자형 스테인레스스틸관으로 제작하여 사용하였고 분말형촉매(0.25g)는 반응기 중심부에 충전하였으며 석영솜에 의하여 지지되었다. 용융염조(molten salt bath)에 설치된 반응기의 온도는 촉매층 중심에 위치한 열전대(chromelalumel)에 의하여 자동온도 조절기로 조절하였다. 반응기에서 분석기에 이르는 모든 유통관은 생성물의 응축을 막기 위하여 200°C로 보온하였다.

반응물과 생성물의 분석은 가스크로마토그래프(FID; Varian 1400 및 TCD; Shimadzu GC-3BT)를 이용하였다. FID에서는 TENAX-GC를 이용하여 butadiene, furan 및 무수말레인산을 분석하였고, TCD에서는 molecular sieve 5A와 active carbon을 이용하여 air, CO 및 CO₂를 분석하였다.

X-선회절 분석(XRD)은 Cu-Kα radiation을 이용하는 X-선회절 분석기(Geigerflex Rigaku)를 사용하여 분말법으로 행하였으며 촉매의 표면은 전자현미경



A : air cylinder	B : butene cylinder
N1-3 : needle valve	F1-2 : flowmeter
RF : rotameter	M : mixing chamber
V1-3 : sampling valve	G1-2 : gaschromatograph
I : integrator	R : reactor
T : cold trap	W : wet test meter

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

(SEM, JSM-35C, Jeol)으로 관찰하였다.

유동계 반응실험에서 촉매의 활성은 반응물 중 1-butene의 조성 0.55-1.0 mole%, 반응온도 270-390°C 및 접촉시간(W/F) 0.25-3.5[g·hr/g·mole]의 범위에서 구하였는데 butene의 전화율과 무수말레인산의 선택율 및 수율은 아래와 같이 정의하였다.

$$\text{전화율 (X)} = \frac{\text{반응한 butene의 몰수}}{\text{공급한 butene의 몰수}} \times 100$$

$$\text{선택율 (S)} = \frac{\text{생성된 무수말레인산의 몰수}}{\text{반응한 butene의 몰수}} \times 100$$

$$\text{수율 (Y)} = \text{전화율 (X)} \times \text{선택율 (S)}$$

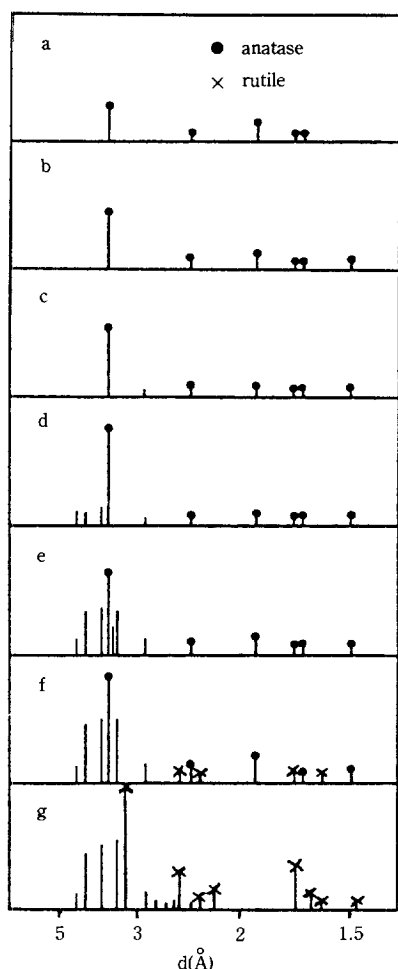


Fig. 2. XRD diagrams of P-V(P/V=1.5)/TiO₂(anatase) with the variation of calcination temperature.

a: 120°C, b: 200°C, c: 300°C, d: 400°C, e: 520°C, f: 600°C, g: 700°C

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 소성온도와 영향

티타니아 담지 V-P 산화물 촉매를 공기중에서 120, 200, 300, 400, 520, 600 및 700°C로 소성하고 소성온도에 따른 X-선회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 소성온도 520°C까지 티타니아 담체는 anatase형으로 존재하였으나 소성온도 600°C부터는 anatase형의 일부가 rutile형으로의 상전이가 있고 소성온도 700°C에서는 대부분이 rutile형으로 변화하였다. 소성온도 520°C 이하의 anatase형에서도 300°C 이하의 소성온도에서 금속산화물은 무정형 상태로 존재하나 400°C 이상의 소성온도에서부터 뚜렷한 결정상태로 존재하여 촉매의 소성온도에 따라 상전이가 일어났다.

촉매의 소성온도에 따른 butene의 전화율과 무수말레인산의 선택율은 Fig. 3에 나타내었는데 촉매의 소성온도에 따라 반응활성이 크게 달라졌다. 300°C 이하로 소성한 무정형 상태의 촉매나 뚜렷한 결정상태를 갖더라도 소성온도 600°C 이상의 rutile형의 촉매에서는 촉매의 반응활성이 낮은 반면 400-520°C에서 소성한 결정성 anatase형의 촉매에서 반응활성이 우수하여 전화율과 선택율이 각각 80, 60% 이상을 보였다.

소성온도에 따른 V와 P의 표면분산상태를 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었는데 V나 P의

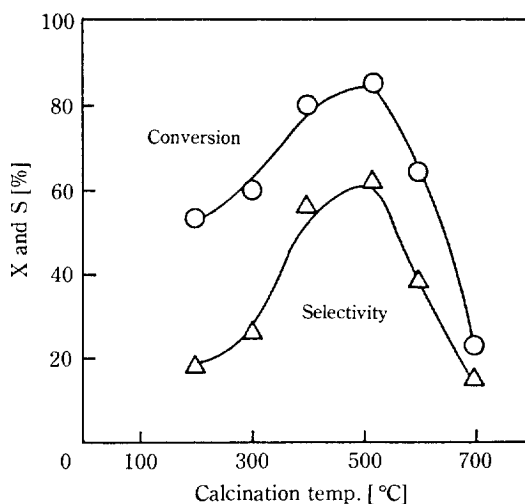


Fig. 3. Butene conversion and maleic anhydride selectivity for the P/V(P/V=1.5)/TiO₂(anatase) with the variation calcination temperature.

reaction temperature: 310°C

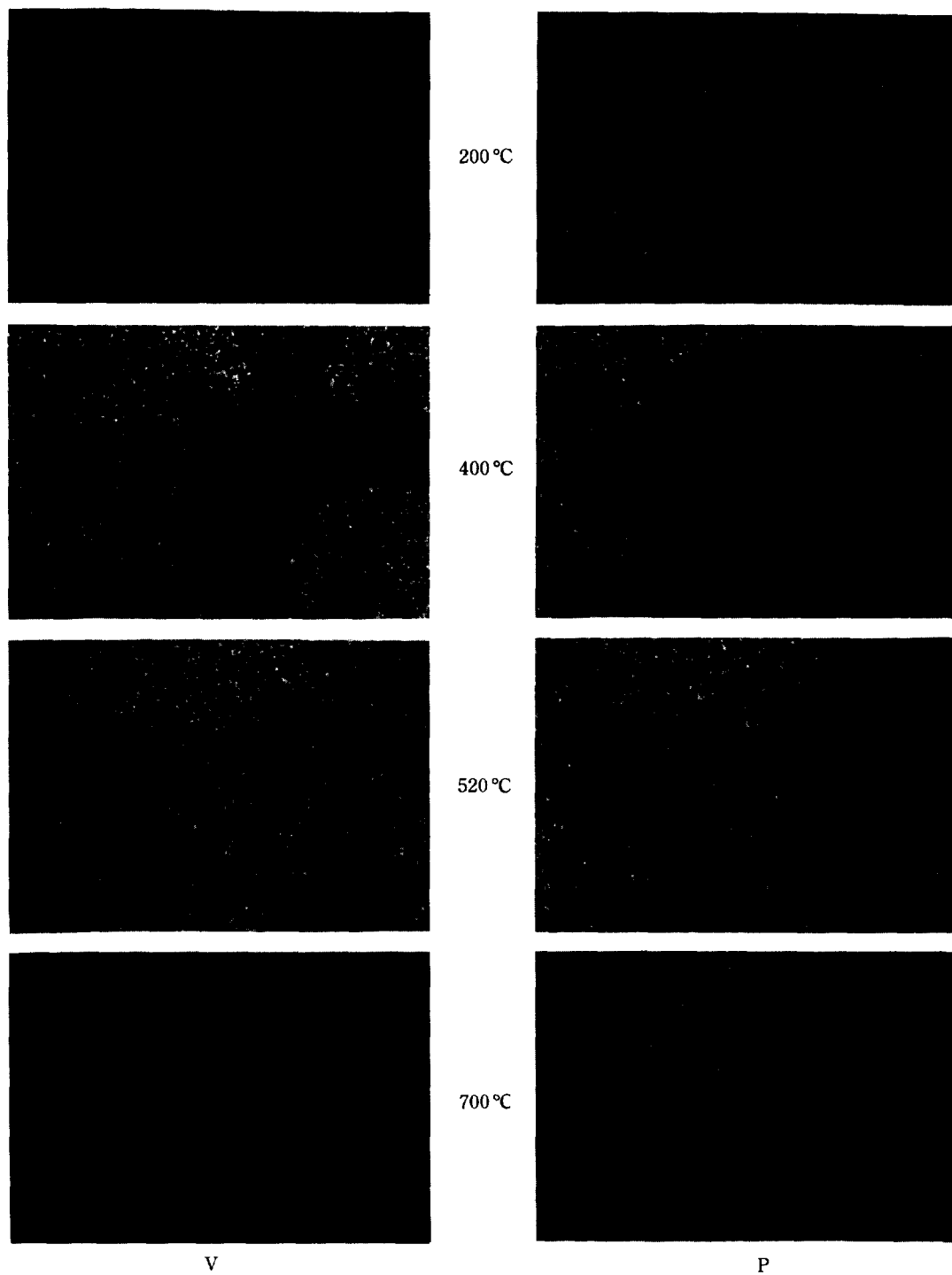


Fig. 4. X-ray image of V and P of P-V(P/V=1.5)/TiO₂(anatase) catalyst with different calcination temperature.

X-ray image의 밝기는 $520 > 400 > 200 > 700^\circ\text{C}$ 순으로 나타났다. 이 X-ray image의 밝기 서열은 반응활성의 서열과 일치하여 X-ray image가 가장 밝은 520°C 에서 소성한 촉매에서 butene의 전화율 및 무수말레인산의 선택율이 가장 높았다. X-ray image는 촉매표면에서 전자에 의하여 여기된 금속원자로부터 발산되는 특성의 X-ray를 포착한 것으로 표면금속의 농도가 높다면 X-ray image는 밝게 나타난다. 따라서 520°C 에서 소성한 촉매가 바나듐이나 인의 표면농도는 가장 높다고 볼 수 있으며 V-P 산화물 촉매의 활성점을 촉매표면의 $V=O$ [15]로 생각하면 소성온도에 따른 촉매의 반응활성과 전자현미경 분석결과가 잘 일치되었다.

Anatase형으로부터 rutile형으로 상전이가 일어나는 경우 촉매표면의 변화를 관찰하기 위하여 520°C 와 700°C 로 소성한 촉매의 3,000배 확대 전자현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었는데 520°C 에서 소성한 촉매는

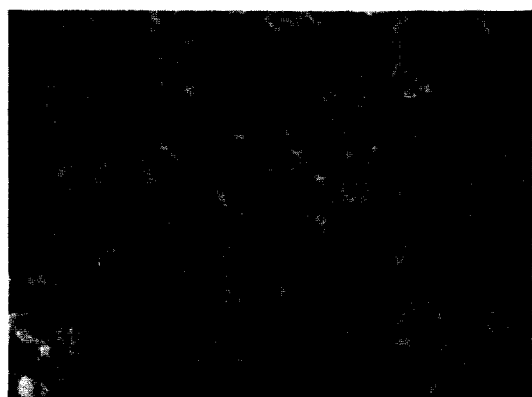
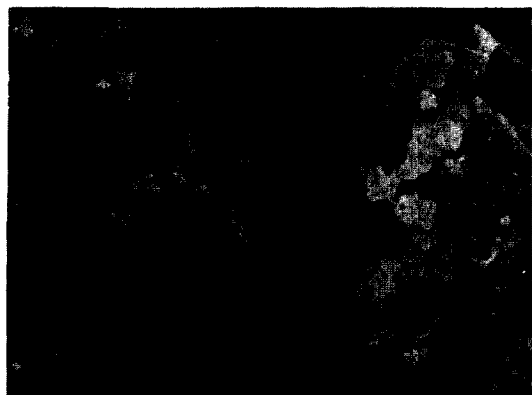
a) 520°C b) 700°C

Fig. 5. Scanning electron microscope graphs of P-V(P/V = 1.5)/TiO₂(anatase) catalyst with different calcination temperatures.

Table 1. Product distribution of butene oxidation

Reaction temp. [$^\circ\text{C}$]	270	310
Conversion [%]	50	81
Selectivity [%]	57	63
Product [%]		
butadiene	14	7
maleic anhydride	27	51
carbon oxides	7	21
furan	trace	trace
acetaldehyde	trace	trace
acetic acid	1	1

V-P 산화물이 비교적 작고 고르게 분산되어 있으나 700°C 에서 소성한 촉매는 덩어리져 고르게 분산되어 있지 않았다. 따라서 700°C 에서 소성한 촉매가 뚜렷한 결정으로 존재하였지만 반응활성이 좋지 않은 이유는 V나 P의 촉매표면 농도가 낮고 또 활성성분의 분산도가 나쁘기 때문이라 생각된다.

3-2. 반응온도 및 접촉시간의 영향

Table 1 및 Fig. 6은 반응온도에 따른 촉매활성 및 생성물 분포를 나타내었다. 주 생성물은 butadiene, 무수말레인산 및 CO와 CO₂였으며 furan, acetaldehyde 및 acetic acid가 미량 검출되었다. 반응온도가 증가하면 butene의 전화율과 carbon oxides의 생성은

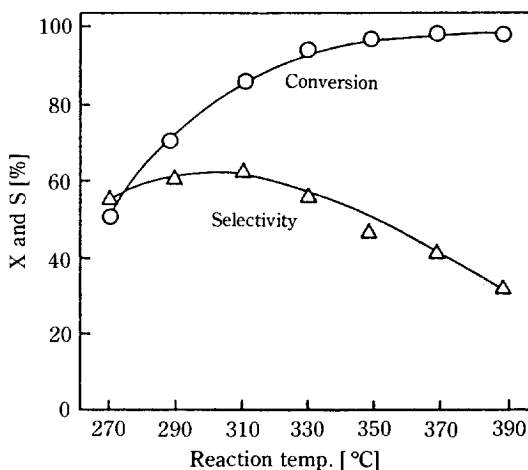


Fig. 6. The conversion and selectivity of maleic anhydride with the variation of reaction temperature.

feed: 0.7 mol% in air
W/F: 1.5 [g.hr./g-mole]
calcination temp.: 520°C

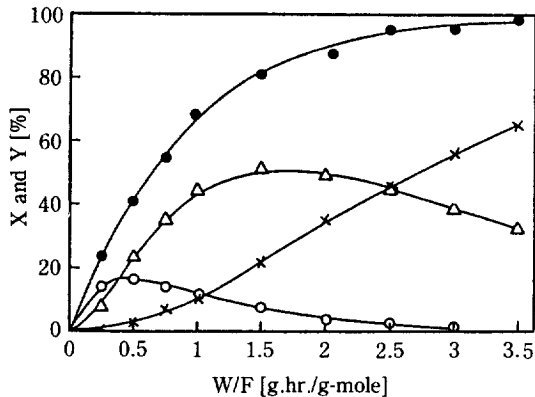
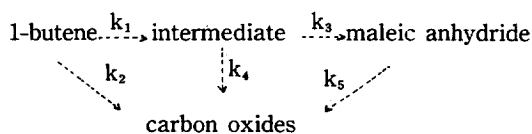


Fig. 7. Conversion of butene and product distribution.
reaction temp.: 310°C
●-: conversion of butene
○-: butadiene, *: CO and CO₂
△-: maleic anhydride

증가하는 반면 butadiene의 생성은 감소하였고 무수말레인산의 선택율은 310°C까지는 어느 정도 증가하지만 그 이상의 온도에서는 서서히 감소하였다.

반응물의 접촉시간(W/F)에 따른 전화율과 생성물 수율을 Fig. 7에 보였는데 접촉시간이 증가하면 전화율과 carbon oxides의 수율은 증가하고 butadiene과 무수말레인산의 수율은 최대값을 보인 후 감소하여 반응온도의 영향과 비슷한 생성물 분포를 보였다. 특히 butadiene의 수율이 감소하는 접촉시간에서 무수말레인산이 급격히 증가하는 현상은 butadiene이 무수말레인산의 중간생성물의 하나로 생각되며 또 무수말레인산과 butadiene 수율의 감소와 더불어 carbon oxides의 증가현상은 butadiene과 무수말레인산의 재산화에 의한 병렬반응의 결과로 생각된다. 일반적으로 탄화수소의 산화반응에서 무수말레인산은 butadiene과 furan을 중간생성물로 하여 생성되는 것으로 알려졌다나[9, 15] 티타니아 담지 V-P 촉매의 경우 본 실험조건에서 furan이 거의 생성되지 않아 furan의 산화속도가 매우 빠르다고 볼 수 있다. 따라서 반응온도와 접촉시간의 결과로부터 무수말레인산의 반응경로는 다음과 같이 표현될 수 있다.



반응물중 공기에 대한 butene의 함유량에 따른

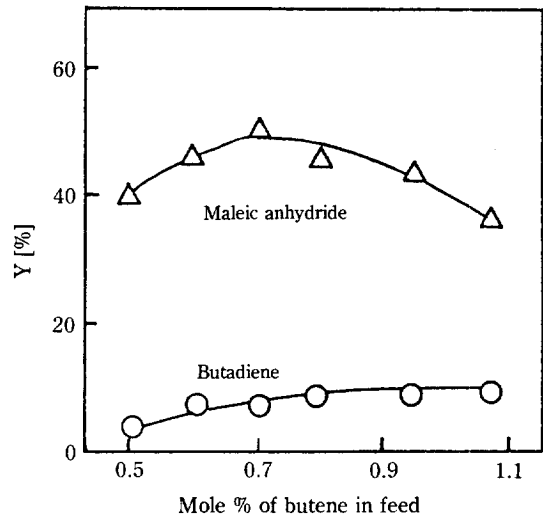
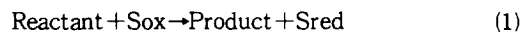


Fig. 8. Maleic anhydride and butadiene yield for the P-V(P/V=1.5)/TiO₂(anatase) catalyst with the variation of butene % in feed.
reaction temperature; 310°C

butadiene과 무수말레인산의 수율을 Fig. 8에 나타내었는데 butene의 농도증가에 butadiene은 어느 정도 증가하나 크게 영향을 받지 않았고 무수말레인산은 butene이 0.7(mole%)일 때 최대치를 보인 후 감소하였는데 이 결과는 다른 문헌치[13, 16]의 결과와 일치하였다.

3-3. 속도론적 고찰

탄화수소의 부분산화반응에 대하여 Mars[12] 등이 제안한 산화-환원반응 기구(redox mechanism)는 아래와 같다.



여기서 Sox는 산소가 흡착된 활성점을, Sred는 환원된 활성점을 나타낸다. 산화-환원반응 기구에 의하여 (1)과 (2)식으로 구한 butene의 산화반응속도는 다음식과 같다.

$$R_B = \frac{K_o K_B P_o P_B}{K_o P_o + \alpha_o K_B P_B} \quad (3)$$

또는

$$\frac{1}{R_B} = \frac{1}{K_B P_B} + \frac{\alpha_o}{K_o P_o} \quad (4)$$

여기서 P_B와 P_o는 각각 butene과 산소의 분압이며 α_o

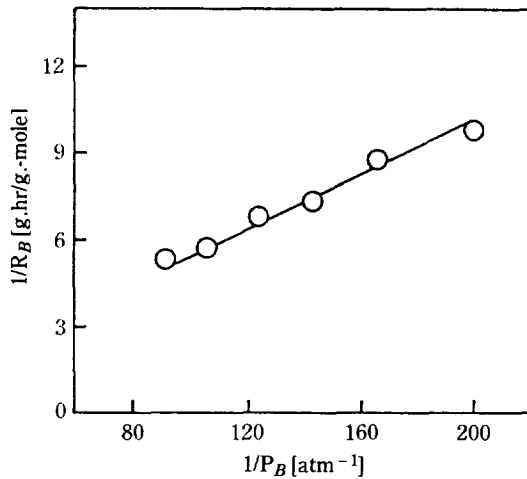


Fig. 9. Reciprocal rate of oxidation of butene with the variation of reciprocal partial pressure of butene.
reaction temperature: 310°C

는 양론계수이다. 반응물중 butene의 농도는 0.55-1.0 mole%로 산소가 과잉으로 존재하고 또 산소의 분압을 일정하게 유지하면 산소의 분압 영향은 (4)식에서 무시할 수 있다. 따라서 (4)식 오른쪽 두번째 항은 상수가 되고 butene 산화반응은 유사 1차반응(Pseudo-first order reaction)이 되는데 식 (4)의 $1/R_B$ 대 $1/P_B$ 을, 또는 1차반응으로 간주하여 $\log Y$ 대 W/F 를 각각 Fig. 9와 10처럼 plot하면 직선이 얻어진다. 따라서 butene, butadiene 및 무수말레인산의 산화반응속도를 1차로 간주하면 각 반응단계의 각 성분에 대한 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dY_1}{d(W/F)} = -(k_1 + k_2)Y_1 \quad (5)$$

$$\frac{dY_2}{d(W/F)} = k_1Y_1 - (k_3 + k_4)Y_2 \quad (6)$$

$$\frac{dY_3}{d(W/F)} = k_3Y_2 - k_5Y_3 \quad (7)$$

$$\frac{dY_4}{d(W/F)} = k_5Y_3 + k_4Y_2 + k_2Y_1 \quad (8)$$

여기서 Y_1 , Y_2 , Y_3 , 및 Y_4 는 각각 butene, butadiene, 무수말레인산 및 carbon oxides의 수율이다. (5)-(8)식을 적분한 후 접촉시간(W/F)과 수율의 데이터로부터 회귀분석법으로 각 반응단계의 속도상수를 구하여 Table 2에 나타내었다. 반응온도 310°C 이상에서는 생성된 무수말레인산이 CO_x 로 분해되어 무수말레인산의

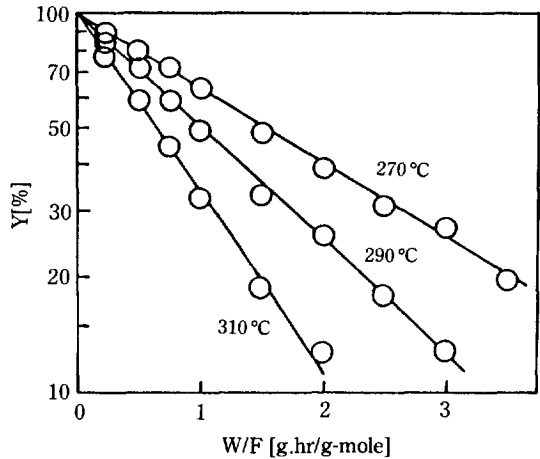


Fig. 10. First-order plot for butene depletion with the variation of reaction temperature.

Table 2. Reaction rate constants obtained by experiment

Temperature [°C]	Rate constant [g.-mole/g.-cat.hr]				
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
270	0.30	0.15	1.39	0.50	0.35
290	0.51	0.19	2.10	0.70	0.40
310	0.81	0.27	3.09	0.90	0.48

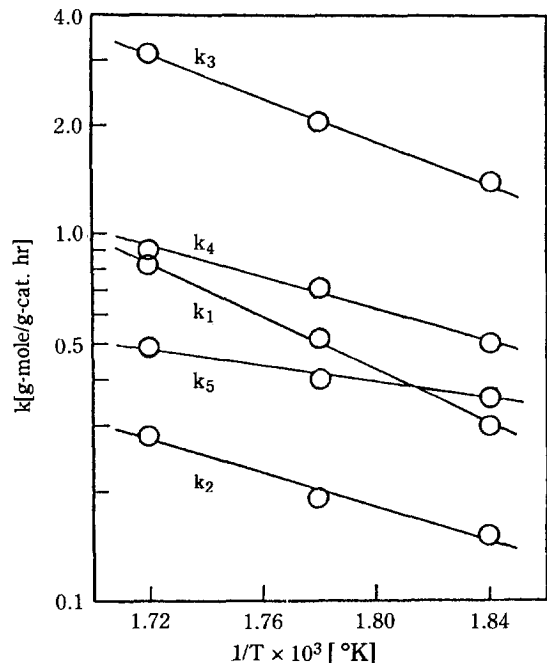


Fig. 11. Temperature dependency of the reaction rate constant.

Table 3. Activation energy and frequency factor

Reaction	Activation energy E [kcal/g-mole]	Frequency factor k_0 [g-mole/g-cat.hr]
1	16.40	13.99
2	10.14	7.47
3	13.19	12.53
4	9.70	8.30
5	4.98	3.57

선택율이 낮기 때문에 310°C 이하의 반응온도에서 속도 상수를 구하였다. 270-310°C 반응온도범위에서 속도 상수에 대한 Arrhenius plot를 Fig. 11에, 그리고 활성화에너지와 빈도인자를 Table 3에 각각 나타내었는데 이 온도범위에서 각 반응단계의 속도상수를 비교하여 보면 k_1 이 k_2 보다 커 butene이 완전산화하여 carbon oxides로 가는 반응경로 보다 탈수소에 의한 butadiene으로 되는 경로가 우세하였으며 또 반응온도가 높을수록 그 효과가 크게 나타났다. 여러 반응경로 중 k_3 가 가장 크고 k_4 가 가장 작아 중간생성물이 무수말레인산으로 가는 반응속도가 가장 빨랐다. 또 담지하지 않은 V-P 산화물 촉매의 경우[13, 16] k_5 값이 극히 작아서 생성된 무수말레인산이 다시 산화되는 과정은 무시하였으나 티타니아 담지 V-P 촉매의 경우는 k_5 값을 무시할 수 없었다. 활성화에너지는 무수말레인산의 생성경로 E_1 과 E_3 가 각각 16.4 및 13.2 Kcal/g-mole를, carbon oxides가 생성되는 E_2 , E_4 , E_5 가 10 cal/g-mole 이하를 각각 나타내었다.

4. 결 론

티타니아 담지 V-P 산화물 촉매를 사용한 1-butene의 기상산화반응에 대한 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 티타니아 담지 V-P 산화물 촉매는 소성온도에 따라 촉매의 결정상태 및 분산도가 달라지는데 520°C에서 소성한 촉매가 완전한 결정을 이루고 분산도가 좋아 반응활성이 우수하였다.

2. Butene의 산화반응은 연속-병렬반응으로 진행되는 무수말레인산은 butadiene의 중간체를 경유한 연속반응으로, carbon oxides는 butene, butadiene 및

무수말레인산의 병렬반응 과정에서 생성되었다.

3. 무수말레인산의 선택율은 반응온도 270-310°C 범위에서 우수하였으며 이 온도범위에서 산화-환원반응 기구를 적용한 바 1차 속도식에 근사하였는데 각 반응단계의 속도상수와 활성화에너지를 구한 결과 중간체로부터 무수말레인산이 되는 과정의 속도상수가 가장 컸고 활성화에너지는 16.4 Kcal/g-mole였다.

감 사

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

REFERENCES

1. USP 2097907(1937), Carbide and Carbon Chem. Co.
2. Ai, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3490 (1970).
3. Ai, M. and Suzuki, S.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 3074 (1974).
4. Nakamura, M., Kawai, K., and Fujiwara, Y.: *J. Catal.*, **34**, 345 (1974).
5. Bodes, E. and Courtine, P.: *J. Catal.*, **57**, 236 (1979).
6. Morselli, L., Trifiro, F., and Urban, L.: *J. Catal.*, **75**, 112 (1982).
7. Matsuura, I.: *Hyomen*, **20**, 605 (1982).
8. Hodnett, B.K. and Delmon, B.: *J. Catal.*, **88**, 43 (1984).
9. Ozkan, U. and Schrader, G.L.: *J. Catal.*, **95**, 147 (1985).
10. Mamoru, A.: *J. Catal.*, **100**, 336 (1986).
11. Dominique, V., Sao, R.O., Angel, F., and Michel, B.: *J. Catal.*, **57**, 253 (1979).
12. Mars, P. and Van Krevelen, D.W.: *Spe, Suppl. Chem. Eng. Sci.*, **3**, 41 (1954).
13. Varma, R. L. and Saraf, D.N.: *J. Catal.*, **55**, 361 (1978).
14. Muller, B. and Baerns, M.: *Chem. Eng. Tech.*, **52**, 826 (1980).
15. 김재승, 박남국, 김영철: *화학공학*, **26**, 149(1988).
16. Carvani, F., Centi, G., Manenti, I., Riva, A., and Trifiro, F.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **22**, 570 (1983).