

V_2O_5 - P_2O_5 촉매에서 프로필렌의 산화에 의한 아크릴산의 합성

나석은 · 천승우 · 최명재* · 정종식** · 박대원

부산대학교 공과대학 화학공학과

*한국화학연구소 촉매연구부

**포항공과대학 화학공학과

(1990년 7월 9일 접수, 1991년 3월 15일 채택)

Oxidation of Propylene to Acrylic Acid on a V_2O_5 - P_2O_5 Catalyst

Suk Eun Na, Sung Woo Chun, Myung Jae Choi*, Jong Shik Chung** and Dae Won Park

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

**Dept. of Catalyst, KRICT*

***Dept. of Chem. Eng., Pohang Institute of Science and Technology*

(Received 9 July 1990; accepted 15 March 1991)

요 약

프로필렌의 기상산화에 의한 아크릴산 제조반응에 대하여 V_2O_5 - P_2O_5 촉매를 사용하여 정상 및 비정상상태 조업을 실시하였다. 반응온도가 높고 공기에 대한 프로필렌의 분압비가 낮을수록 아크릴산의 수율이 높았다. Redox 조작이나 주기적 촉매재생과 같은 비정상상태 실험결과 반응이 진행됨에 따라 반응침적물의 양이 증가하여 촉매의 활성이 저하되었고 산소를 처리하면 촉매를 재생할 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract—The vapor-phase oxidation of propylene to acrylic acid using V_2O_5 - P_2O_5 catalyst was studied at steady state and transient state operations. The yield of acrylic acid was increased with the increase of reaction temperature and with the decrease of the ratio of propylene to air partial pressure. The unsteady state experiments such as Redox operation and periodic reactivation of catalyst showed that the activity was decreased with the formation of deposits on the catalyst surface, and that it could be regenerated with the treatment of oxygen.

1. 서 론

프로필렌과 공기의 기상산화반응에 대하여 많은 연구 논문이 발표되고 있는데[1-5] 그 중의 대부분은 두 단계의 반응을 사용하는데 관한 것으로 먼저 프로필렌으로부터 아크로레인을 합성한 후 이를 다시 산화하여 아크릴산을 제조하고 있다. 아크로레인의 생성반응은 혼합산화물 촉매를 사용하며 약 400°C 부근에서 수행하고 있고 이로부터 아크릴산을 생성하는 공정은 약 300

°C 부근에서 Mo-W-V계의 산화물을 촉매로 많이 사용하고 있다. 프로필렌을 수증기 존재하에 SnO_2 - MoO_3 촉매에서 기상산화하면 주로 아세톤이 많이 생성되고[6, 7], V_2O_5 촉매하에서는 주로 일산화탄소와 이산화탄소가 많이 생성된다고 보고되어 있다[8].

한편 최근에는 프로필렌으로부터 직접 아크릴산을 제조하는 1단계 공정에 관한 연구가 다소 소개되고 있는데[4, 8-10], Higgins 등[9]은 Co_3O_4 - MoO_3 촉매를 사용하고, Cannizzaro 등[10]은 Fe-Mo-Bi 산화물을 촉매

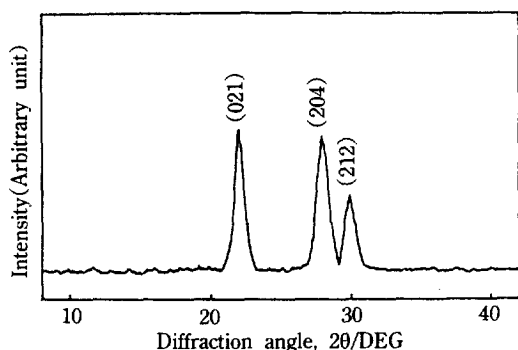


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of V₂O₅-P₂O₅ catalyst.

로 사용하여 아크릴산을 직접 제조하였다. 그리고 Ai는 V₂O₅-P₂O₅계의 촉매를 사용하여 프로필렌[8]이나 프로판[11]으로부터 직접 아크릴산을 합성하는데 있어서 촉매의 산성-염기성 성질이 반응속도 및 선택도에 미치는 영향을 고찰하였다. 그러나 프로필렌의 산화에 의한 아크릴산의 직접 합성에 관한 연구는 아크로레인의 합성 반응에 관한 연구와 비교해 볼 때 아주 미흡한 단계에 머물고 있다. 따라서 이에 관한 체계적인 연구가 필요한 실정이며, 또한 불균일 촉매반응의 비정상상태에서의 조업에 관한 연구는 반응의 기본단계와 반응 중간생성물의 역할, 촉매의 비활성화 및 재생 등에 관하여 많은 새로운 정보를 제공하고 있기 때문에[12-15] 본 연구에서는 프로필렌의 산화에 의한 아크릴산의 직접 제조 공정에 대하여 정상 및 비정상상태에서의 반응실험을 실시하였다.

2. 실험

2-1. 촉매

본 연구에 사용된 V₂O₅-P₂O₅ 촉매는 특허[16]에 소개된 방법에 따라 제조하였다. 먼저 V₂O₅(Fisher, GR) 3.86 g을 15 cc의 이소부탄올(소화화학, GR)에 녹인 후 15 cc의 벤질 알코올(Hayashi Pure Chem., CP)을 환원제로 사용하여 120°C에서 5시간 동안 환류시키면서 환원하여 검은 색의 현탁액을 만든다. 그리고 온도를 60°C로 내리고 이 현탁액에 98%의 orthophosphoric acid (Junsei Chem., EP) 5 g과 이소부탄올 5 cc를 섞은 혼합액을 천천히 주입하여 120°C에서 20시간 동안 환류시키면 밝은 청색의 현탁액이 형성된다. 이것을 증류하면서 진조시키면 약간 짙은 청색의 고체 촉매를 얻게 된다. 제조된 촉매는 공기분위기하에서 300°C에서 6시간 450°C에서 12시간 소성하여 전처리를 수행한 후 보관하였다. 반응실험에서는 이 촉매를 반응온도까지 질소 분위기에서 온도를 서서히 상승시킨 후 반응물을 유입



Fig. 2. Electron micrograph of V₂O₅-P₂O₅ catalyst.

시켜 실험을 시작하였다.

BET(Micromeritics 2200) 법에 의하여 측정된 비표면적은 68 m²/g이었고 암모니아를 승온 탈착하여 측정 한 산점의 수는 10.6 μmol/g-cat이었다. 한편, 촉매 제조시에 사용된 V₂O₅와 H₃PO₄의 양으로부터 계산된 P/V 원자비는 1.38이었다. 그리고 CuKα radiation을 사용한 X선 회절분석(Rigaku Geigerflex 2028)결과 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 회절각도 2θ가 23.0, 28.4, 30.0인 지점에 특성피크가 나타나고 있어서 촉매는 (VO)₂P₂O₇의 구조를 가짐을 확인할 수 있었으며 SEM(Perkin Elmer PHI 600) 분석결과 촉매는 원판 모양이었다(Fig. 2).

2-2. 실험장치 및 실험방법

2-2-1. 정상상태 실험

정상상태에서 프로필렌을 공기로 산화하여 아크릴산을 직접 제조하는 실험장치를 Fig. 3에 나타내었다. 반응가스인 프로필렌(대한유화, 99.9%)과 공기를 탈산소 트랩과 탈수분 트랩을 통과시킨 후 질량유속제어기로 보내어 원하는 유량을 조절하여 반응기에 유입하였다. 회석가스로는 질소를 사용하였으며 수증기를 반응물에 혼입시키는 경우에는 이 질소가스를 수증기 포화조에 통과시켜 일정량의 수증기압을 유지시켜 반응가스와 혼합하여 반응기에 유입하였다. 반응기는 직경 1/4인치, 길이 10 cm의 스텐레스관을 사용하였고 반응온도의 조절은 온도조절기가 부착된 전기로를 사용하여 실시하였다. 반응기내의 온도구배를 없애기 위하여 석영을 충전제로 사용하였다.

반응 유출물은 기상분석과 액상분석을 동시에 실시하였다. 액상분석은 반응기 출구에 두 단계의 드라이 아이스-아세톤 저온조를 설치하여 반응 유출물을 응축시킨 후에 FID가 부착된 가스크로마토그래프에서 실

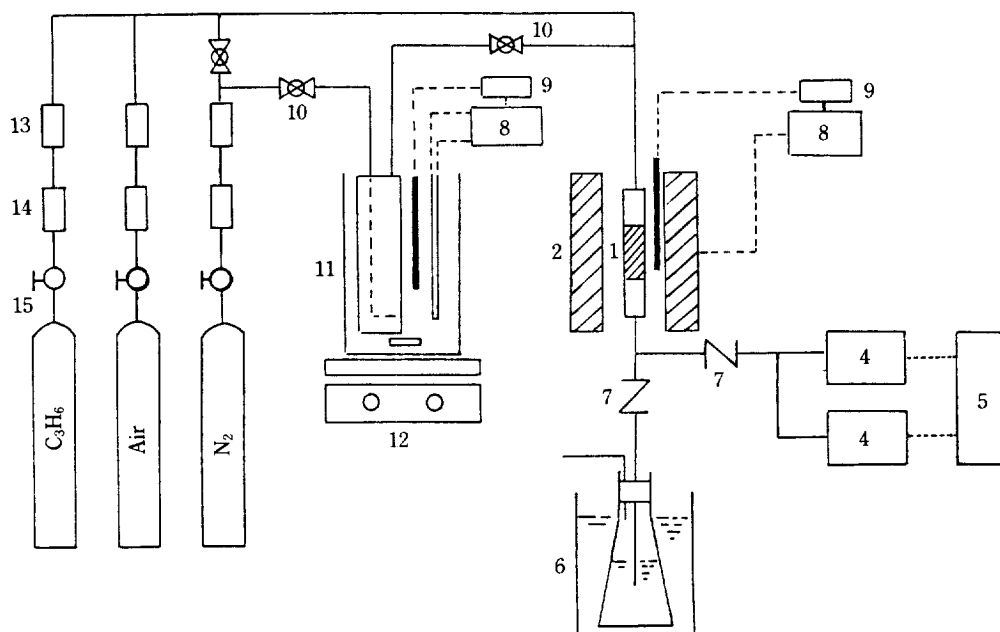


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | | |
|----------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1. Reactor | 6. Dry-acetone bath | 11. Water saturator |
| 2. Electric furnace | 7. On-off valve | 12. Hot plate |
| 3. Thermocouple | 8. Temperature controller | 13. Mass flow controller |
| 4. Gas chromatograph | 9. Temperature indicator | 14. Deoxy/Moisture trap |
| 5. Integrator | 10. Ball valve | 15. Regulator |

시하였고 기상분석은 TCD와 FID가 부착된 두 대의 가스크로마토그래프를 on-line으로 연결하여 6-way 밸브를 사용하여 실시하였다. 반응 유출물 중 질소, 산소, CO는 Molecular sieve 5A column에서, CO₂와 프로필렌은 Porapak Q column에서, 아세톤과 아크로레인은 Carbowax 20 M column에서, 초산과 아크릴산은 SP 1200 + H₃PO₄ column을 사용하여 분석하였다. 전환율은 공급된 프로필렌중에서 반응한 프로필렌의 물분율로 나타내었으며, 수율은 각 물질의 생성에 필요한 프로필렌의 물수를 공급된 프로필렌의 물수로 나누어 백분율로 정의하였다.

2-2-2. 비정상상태 실험

본 연구에 사용한 실험장치를 Fig. 4에 나타내었다. 반응기와 전기로는 정상상태의 것과 동일한 것을 사용하였고 각각의 반응물은 질량유속제어기 다음에 3-way 솔레노이드 밸브를 설치하여 가스의 흐름을 반응기 방향과 배기 방향으로 변환시켰다. 각각의 솔레노이드 밸브들을 개인용 컴퓨터에 연결하여 정해진 시간 동안에 필요한 반응물이 반응기에 공급되도록 하였다. 솔레노이드 밸브의 개폐에 수반되는 유량의 변화를 제거하기

위하여 반응기 압력 강화에 해당하는 양만큼의 압력을 배기 방향에 설치한 미세한 미세 정량 밸브를 이용하여 조절하였다. 반응 유출물의 분석은 정상상태 실험방법과 같은 방법으로 실시하였다.

비정상상태 실험의 한 가지 예를 들면 촉매가 충전된 반응기에 SV4를 작동시켜 순수한 공기를 일정시간 보내고 SV2를 열어서 짧은 시간 동안에 순수한 질소를 통과시킨 후 깨끗해진 촉매 표면에 SV1을 열어서 순수한 프로필렌을 통과하여 원하는 순간마다의 반응 유출물을 분석하는 실험이다[14]. 이 경우 공기가 통과하는 square pulse를 A-pulse라 명명하였고 순수한 프로필렌은 P-pulse, 그리고 이들 두 가지 주요 펄스가 섞이는 현상을 방지하기 위해 유입된 질소 펄스를 N-pulse라고 명명하였으며 이렇게 구성된 하나의 사이클을 P-N-A-N cycle이라고 명명하였다(Fig. 5). 이 실험은 촉매표면을 공기로 산화한 후에 다시 프로필렌으로 환원시키는 과정이므로 Redox 실험의 대표적인 한 가지 예가 되는 것이다.

촉매의 재생을 위하여 정상상태 실험을 수행한 촉매에 순수한 산소를 유입한 실험의 경우 R-N-O-N cycle

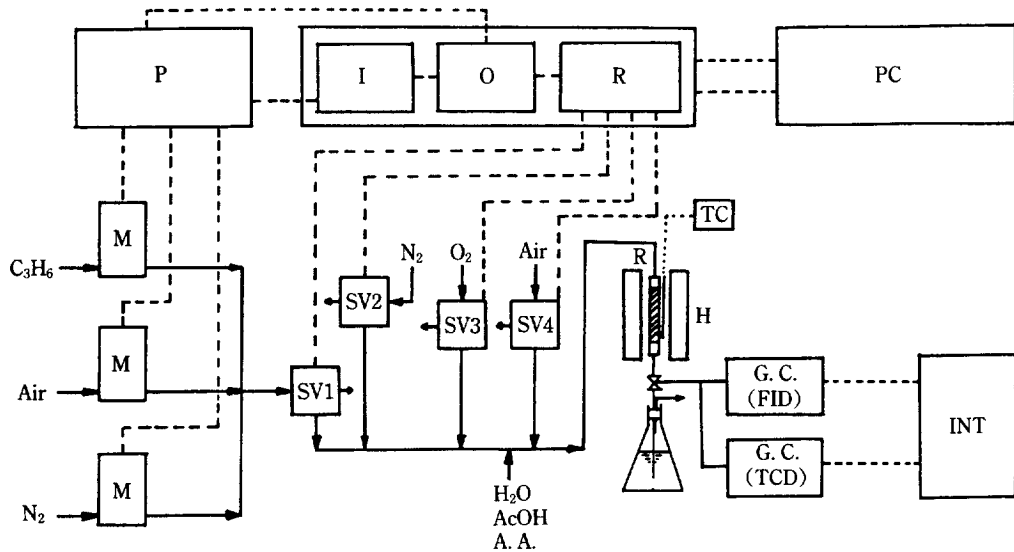


Fig. 4. Experimental apparatus for unsteady-state operations.

R: Fixed bed tubular reactor, H: Electric furnace, M: Mass flow controller, P: Power supply of mass flow controller, PCI: Process control interface (I: Analog input, O: Output, R: Relay), SV: Solenoid valve, GC: Gas chromatograph, INT: Integrator, TC: Temperature controller.

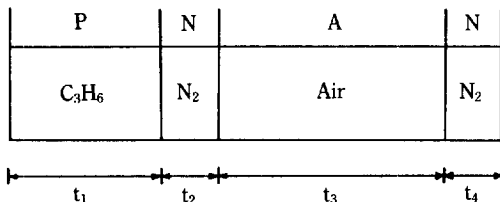


Fig. 5. A typical redox operation (P-N-A-N cycle), t_i ($i=1$ to 4) is duration of individual pulse.

이라고 명명하였으며, 이 때 R-pulse의 의미는 프로필렌과 공기가 적절한 분압비로 섞여 있는 반응 혼합물을 의미하고 O-pulse는 순수한 산소를 나타낸다. 그 외에도 Redox 실험에서 공기처리로 깨끗해진 촉매표면에 물을 미세 주사기로 소량 주입한 후 반응의 활성 및 선택도의 변화를 관찰한 실험을 수행하였다. 한편 각각의 비정상상태 실험은 각 조건에서 수신회의 주기조작을 반복하여 주기조작이 진행됨에 따른 분석상의 변화가 없음을 확인한 후에 본 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정상상태 실험

3-1-1. 반응온도의 영향

반응온도가 프로필렌의 전환율과 생성물의 수율에

미치는 영향을 고찰하기 위하여 V₂O₅-P₂O₅ 촉매 0.2 g을 사용하여 프로필렌의 분압을 0.06 atm, 공기의 분압을 0.75 atm, GHSV를 865/hr로 일정하게 유지하고 반응 온도를 340-420℃의 범위에서 변화시켜서 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 점선은 프로필렌의 전환율을 나타내고 실선들은 각 물질의 수율을 나타내고 있다. 온도가 증가함에 따라 프로필렌의 전환율이 0.2에서 0.85로 계속하여 증가함을 보여주고 있으며 일산화탄소와 이산화탄소의 양을 합한 양(CO_x)도 온도에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 아크릴산과 초산의 경우 400℃까지는 수율이 증가하다가 420℃ 근처에서부터는 그 수율이 거의 일정한 경향을 보이고 있어서 아크릴산과 초산의 선택도는 오히려 감소하였는데, 이것은 아크릴산과 초산이 산소와 반응하여 CO, CO₂ 및 H₂O를 생성하기 때문으로 판단된다. 한편 본 실험의 온도범위인 340℃ 이상에서는 아세트산과 아크로레인의 생성량은 많지 않았다.

3-1-2. 프로필렌 및 공기분압의 영향

프로필렌의 분압이 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 420℃에서 공기의 분압을 0.73 atm으로 일정하게 유지하면서 프로필렌의 분압을 0.078 atm, 0.114 atm, 0.168 atm으로 변화시킨 실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. 프로필렌의 분압이 0.078 atm에서 0.168 atm으로 증가할 때 프로필렌의 전환율이 0.81에서 0.29로 크게

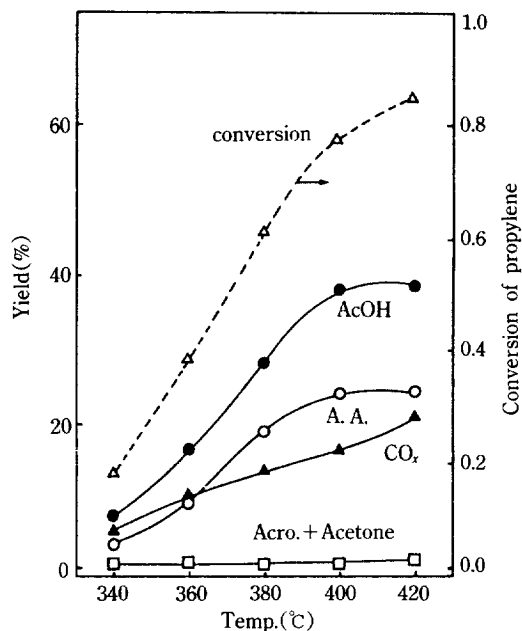


Fig. 6. Effect of the reaction temperature on the conversion of propylene and product distribution ($P_{C_3H_6} = 0.06$, $P_{Air} = 0.75$ atm). (Δ) propylene conversion, (\circ) acrylic acid, (\bullet) acetic acid, (\blacktriangle) CO_x , (\square) acrolein + acetone.

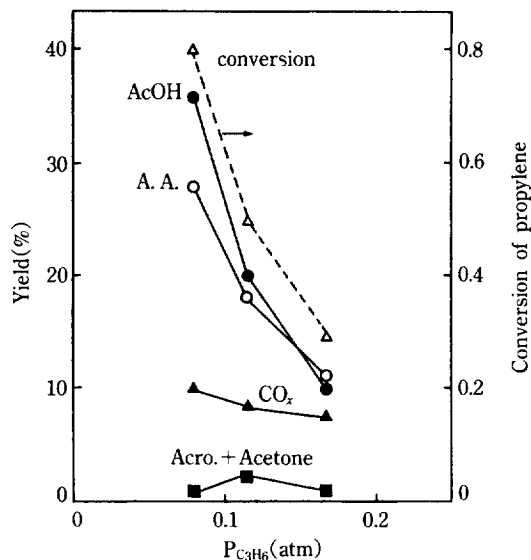


Fig. 7. Effect of the partial pressure of propylene on the conversion of propylene and product distribution at 420°C ($P_{Air} = 0.73$ atm). (Δ) propylene conversion, (\circ) acrylic acid, (\bullet) acetic acid, (\blacktriangle) CO_x , (\blacksquare) acrolein + acetone.

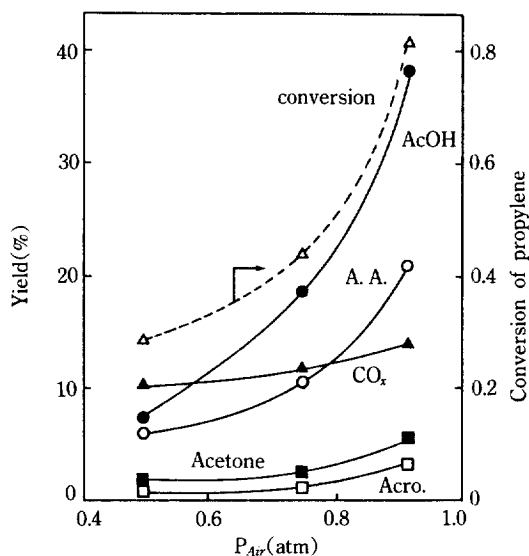


Fig. 8. Effect of the partial pressure of air on the conversion of propylene and product distribution at 400°C ($P_{C_3H_6} = 0.08$ atm). (Δ) propylene conversion, (\circ) acrylic acid, (\bullet) acetic acid, (\blacktriangle) CO_x , (\square) acrolein, (\blacksquare) acetone.

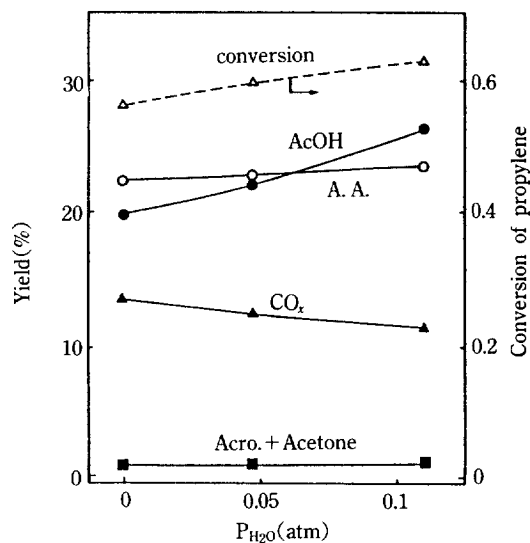


Fig. 9. Effect of the partial pressure of water vapor on the conversion of propylene and product distribution at 420°C ($P_{C_3H_6} = 0.06$, $P_{Air} = 0.6$ atm). (Δ) propylene conversion, (\circ) acrylic acid, (\bullet) acetic acid, (\blacktriangle) CO_x , (\blacksquare) acrolein + acetone.

감소함을 나타내고 있고 초산과 아크릴산의 수율도 각각 36%에서 10%, 28%에서 11%로 급격히 떨어짐을 알 수

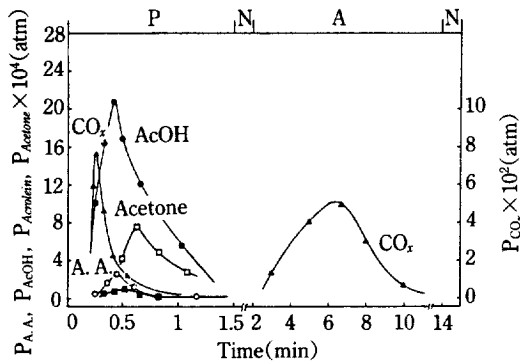


Fig. 10. A transient response in a P-N-A-N cycle (1.5-0.5-12-0.5 min) at 420°C. (○) acrylic acid, (●) acetic acid, (■) acrolein, (□) acetone, (▲) CO₂.

있다. CO₂의 수율도 10%에서 7.5%로 약간 감소하는 경향을 보이고 있으며 아세트산과 아크로레인 수율이 낮아서 큰 변화를 감지할 수 없었다. Fig. 8은 공기분압의 영향에 관한 것으로서 프로필렌의 분압을 0.08 atm으로 고정시키고 공기의 분압을 0.48 atm, 0.73 atm, 0.91 atm으로 증가시킨 실험결과를 나타내고 있다. 공기의 분압이 0.48 atm에서 0.91 atm으로 증가할 때 프로필렌의 전환율이 0.28에서 0.82로 증가함을 보이고 있으며, 이 때 아크릴산과 초산의 수율도 각각 6%에서 21%, 7%에서 38%로 크게 증가하였다.

3-1-3. 수증기의 영향

수증기가 프로필렌의 산화반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 프로필렌과 공기의 분압을 각각 0.06, 0.6 atm으로 고정하고, 질소를 수증기 포화조에 통과시켜 수증기의 분압을 0.05 atm, 0.11 atm으로 변화시킨 두 경우에 대하여 실험한 결과를 수증기를 반응물에 혼합하지 않은 결과와 함께 Fig. 9에 나타내었다. 반응 혼합가스에 수증기를 0.11 atm 첨가한 경우 초산의 수율이 6%정도 증가하고 CO₂의 생성이 2% 정도 감소함을 나타내고 있다. 이것은 수증기가 초산의 완전 산화반응을 억제하기 때문으로 생각된다. 아크릴산의 수율은 아주 소량 증가하는 경향만 보이는데 이것은 아크릴산이 초산보다 산소와의 반응속도가 낮아서[11] H₂O에 의한 분해반응의 억제효과가 작게 나타났기 때문으로 판단된다.

3-2. 비정상상태 실험

3-2-1. 산화-환원 실험

촉매표면을 공기를 사용하여 산화시킨 후에 순수한 프로필렌만을 사용하여 환원시키는 실험을 수행한 결과의 대표적인 한 가지 예를 Fig. 10에 나타내었다. 프

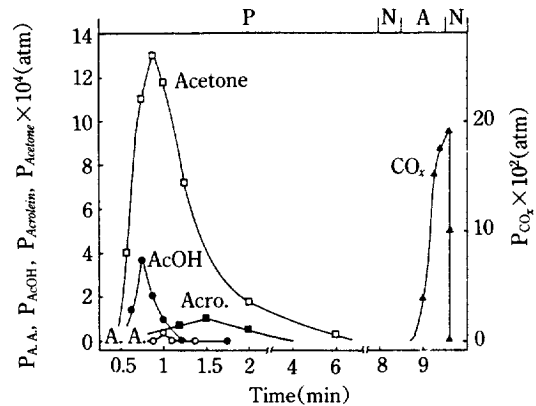


Fig. 11. A transient response with long propylene pulse and short oxygen pulse in a P-N-A-N cycle (8-0.5-1-0.5 min) at 420°C. (○) acrylic acid, (●) acetic acid, (■) acrolein, (□) acetone, (▲) CO₂.

로필렌-질소-공기-질소의 각 펄스는 각각 1.5분-0.5분-12분-0.5분 동안 반응기에 통과시킨 것으로서 반응온도는 420°C였다. 그림에 나타난 바와 같이 공기를 통과시킨 A-pulse에서는 주로 CO₂만이 생성되었으나, 순수한 프로필렌만 통과시킨 P-pulse에서는 미반응 프로필렌을 비롯하여 프로필렌의 산화반응에 의한 생성물인 아세트산, 아크로레인, 초산, 아크릴산, CO₂ 등이 존재하였다. 산화-환원 실험에서 발견된 또 하나의 중요한 현상의 하나로는 Fig. 10에 나타난 것과 같이 산화상태가 상대적으로 높은 반응초기에는 프로필렌 산화의 최종 생성물인 초산, 아크릴산 그리고 CO₂의 생성량이 많고, 아세트산이나 아크로레인은 이보다 시간이 더 경과한 후에야 최대 생성량을 보인다는 것이었다. 이것은 프로필렌 산화의 중간 단계 생성물인 아세트산과 아크로레인이 산화상태가 높은 조건에서는 쉽게 최종 산화물로 전환되기 때문으로 판단된다. Fig. 11은 프로필렌에 의한 환원과정을 길게 하고(8분) 공기에 의한 산화과정을 짧게(1분) 유지한 실험의 결과를 나타내고 있다. 따라서 촉매 표면이 아직 충분히 산화되지 않은 상태이다. Fig. 11의 프로필렌 펄스내의 반응 생성물의 분포에서 알 수 있는 것처럼 산화과정이 짧고 환원과정이 긴 경우에는 프로필렌으로부터 생성된 아세트산과 아크로레인이 각각 초산과 아크릴산으로 전환될 수 있는 산화 분위기가 이루어지지 않아서 Fig. 10에 비하여 초산과 아크릴산의 생성량이 현저히 감소함을 보이고 있다.

3-2-2. 촉매의 비활성화 및 재생실험

반응한 촉매의 표면에 비가역적으로 흡착되어 있는 반응 침적물을 제거하기 위하여 순수한 산소를 일정시간 통과한 다음 깨끗해진 촉매에 반응물인 프로필렌과 산

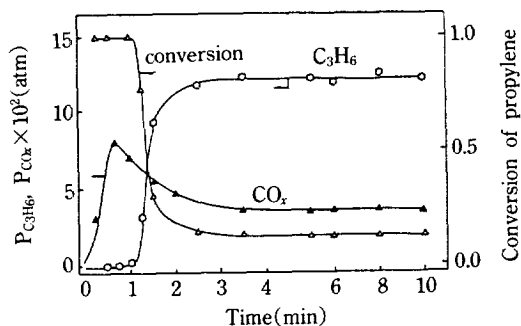


Fig. 12. A typical transient response in the reactant pulse ($P_{C_3H_6}=0.14$ atm, $P_{Air}=0.86$ atm) with a R-N-O-N cycle(10-2-4-2 min) at 400°C .

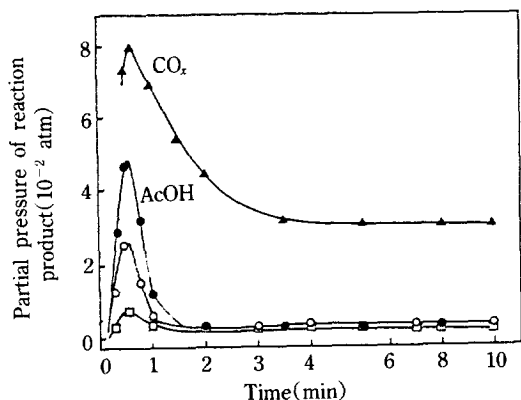


Fig. 13. A transient product distribution curve in the reactant pulse with the same condition as in Fig. 12. (○) acrylic acid, (●) acetic acid, (▲) CO_x , (□) acrolein + acetone.

소의 혼합가스를 유입하여 원하는 순간마다의 반응물 및 생성물의 농도를 측정할 수 있는 실험의 대표적인 예를 Fig. 12-14에 나타내었다. 반응물인 프로필렌의 분압을 0.14 atm, 공기의 분압을 0.86 atm으로 유지하였고 O-pulse의 유입 기간을 4분으로, R-pulse의 유입 기간을 10분으로 한 실험결과이다.

Fig. 12는 R-pulse내에서 프로필렌과 CO_x 의 농도 및 프로필렌의 전환율을 시간에 따라 도시한 것이고, Fig. 13은 같은 조건에서 생성물인 아크릴산, 초산, 이세톤, 아크로레인의 농도를 나타내고 있다. 반응의 초기에는 비교적 많은 양의 CO_x , 초산, 아크릴산이 생성되다가 시간이 경과함에 따라 반응 중간 생성물이 많아지면서 촉매표면에 흡착하므로 활성이 감소함을 나타내고 있다. 반응 개시후 약 1분 정도는 프로필렌의 전환율이 거의 100%에 달하고 있다가 10분 후에는 약 15% 정도로 감소하고 있음을 알 수 있다. Fig. 14는 O-pulse내에서

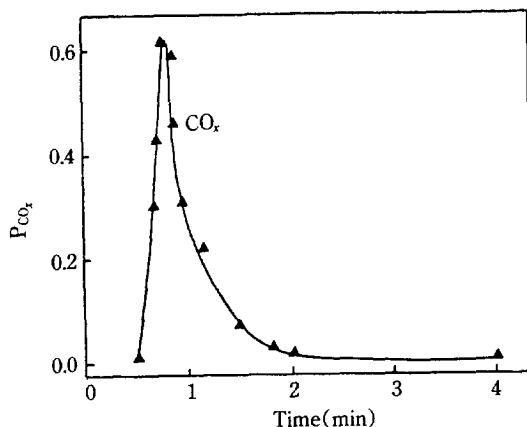


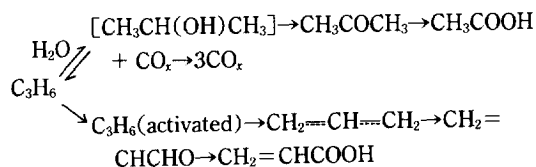
Fig. 14. A typical transient response of CO_x in oxygen pulse with a R-N-O-N cycle(10-2-4-2 min) at 400°C with $P_{C_3H_6}=0.14$, $P_{Air}=0.86$ atm in the reactant pulse.

CO_x 의 농도를 표시한 것으로 상당량의 촉매 표면이 반응 침적물로 덮여 있음을 알 수 있다.

한편 산소 대신 순수한 수소가스를 사용하여 촉매표면의 재생실험을 수행하였으나 촉매활성의 증가현상이 관찰되지 않았다. 따라서 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 촉매상에서의 프로필렌 산화반응에 의하여 생성되는 반응 중간 생성물은 수소로써 쉽게 탈착될 수 있는 carbonate 형태가 아니고 산소로써 태워야 제거될 수 있는 탄화수소임을 알 수 있었다.

3-3. 고찰

프로필렌의 산화반응에 관한 현재까지의 많은 연구 결과에 의하면 먼저 프로필렌이 활성화되고 α -수소가 떨어져 나와 allylic intermediate를 형성한 후 친핵산소와 반응하여 아크로레인과 아크릴산이 생성되고, 아세톤과 초산은 불안정한 중간 생성물인 2-propanol에 친전자 산소인 O_2^- 나 O^- 가 반응하여 산화 탈수소 반응에 의하여 생성되는 서로 다른 반응 경로를 갖는다고 알려져 있다[3, 8].



프로필렌의 산화반응에 사용하는 V_2O_5 촉매에 P_2O_5 를 첨가하면 촉매의 산성도를 증가시키는 역할을 하며 allylic oxidation 쪽의 선택도를 증가시킨다고 알려져 있다 [8]. 또한 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 촉매는 촉매 제조시에 환원제와

용매의 선택이 비표면적이나 촉매의 구조에 큰 영향을 미치므로[17] 본 연구에서는 (VO)₂P₂O₇의 구조를 갖는 촉매의 제법을 선택하였고[18, 19], 프로필렌으로부터 아크릴산을 직접 생산하는데 유리한 P/V의 비를 문헌[16]에 의하여 1.38로 결정하였다.

정상상태 실험결과에서 공기에 대한 프로필렌의 물비가 낮을수록 수율이 증가하는 현상이 관찰되었는데, 이것은 C₃H₆/O₂의 비가 바나듐이온(V⁵⁺, V⁴⁺, V³⁺)들의 수에 영향을 미치기 때문으로 판단된다. 반응 가스의 조성이 금속이온의 분포에 영향을 미친다는 사실은 몰리브덴 촉매를 사용하여 프로필렌의 산화반응을 수행한 경우 Mo⁶⁺와 Mo⁵⁺의 분포가 C₃H₆/O₂의 비에 관계가 있다는 Sancier 등[20]의 연구결과에서도 확인된 것으로, 산소의 비율이 높아질수록 Mo⁶⁺의 양이 많아지고 프로필렌의 전환율이 증가하였다고 보고되어 있다. 따라서 공기의 분압이 높을수록 V⁵⁺가 많아져서 프로필렌의 전환율이 높아지고 아크릴산과 초산 등의 수율이 증가한 것으로 생각된다. 한편 V₂O₅계의 촉매를 사용한 프로필렌의 산화반응에 관한 ESR 및 IR을 이용한 연구결과[21, 22]에 의하면 V⁵⁺가 프로필렌 흡착의 활성점이고 V³⁺가 산소의 흡착에 필요한 활성점으로 알려져 있다.

정상상태 실험에서 반응 혼합가스에 수증기를 첨가한 경우 수증기량이 증가할수록 CO_x가 감소하고 초산의 양이 증가하는 것은 초산의 분해반응이 억제되기 때문이다. Ai[11]의 연구결과에 의하면 부피 백분율로 약 2%의 반응 생성물인 초산, 아크릴산, 아세트, 아크로레인 등 각각 산소와 반응시켜 이들의 전환율을 조사한 결과 산소와의 반응성의 순서는 아크로레인>프로필렌>초산>아크릴산의 순서로 감소하였다. 따라서 수증기 첨가 실험에서 아크릴산의 증가폭이 미미한 것은 아크릴산의 분해 속도가 초산에 비하여 상대적으로 낮기 때문으로 판단된다.

비정상상태 실험인 산화-환원 조업에서 프로필렌 펄스와 공기 펄스의 통과시간에 따라 반응물의 분포 및 반응수율이 큰 변화를 나타내었는데 산화-환원 조작의 수행조건에 따라 촉매표면의 활성점에 영향을 주기 때문으로 판단된다. 프로필렌 펄스에서는 산소의 분압이 아주 낮은 여건이므로 촉매표면의 산화상태가 낮아 초산의 양이 많고 아크릴산의 양은 훨씬 작았다. 그리고 프로필렌 펄스의 반응초기에는 초산과 CO_x의 생성이 많다가 시간이 경과함에 따라 산소량이 더욱 감소하면서 아세트의 양이 증가함을 관찰할 수 있는데, 이것은 아세트가 산화되어 초산을 생성하는 반응이 억제되기 때문으로 생각된다. 한편 R-N-O-N cycle 실험에서는 촉매표면의 상당량이 반응 침적물로 덮여 있음을 알 수

있었고 비활성화된 촉매를 주기적으로 재생하면서 반응을 수행하면 높은 수율을 갖는 조건에서 조업을 할 수 있음을 제시하였다.

4. 결 론

본 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) V₂O₅-P₂O₅ 촉매상에서 프로필렌의 전환율과 아크릴산 및 초산의 수율은 온도가 높을수록 증가하였고, 공기에 대한 프로필렌의 분압이 낮을수록 증가하였다.
- (2) 반응 혼합물에 수증기를 첨가한 경우 초산의 완전 산화반응이 억제되어 초산의 수율이 증가하였다.
- (3) 산화-환원 실험결과 V₂O₅-P₂O₅ 촉매의 산화 상태가 높을수록 아크릴산 및 초산의 수율이 증가하였다.
- (4) 촉매의 재생 실험에서 촉매표면이 반응 침적물로 덮여 있음을 확인할 수 있었고 공기를 주기적으로 유입하여 촉매를 재생할 수 있었다.

감 사

본 연구의 수행을 위해 연구비를 지원해 주신 과학 기술처에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Vage, H. H. and Adams, C. R.: *Adv. Catal.*, **17**, 151 (1967).
2. Sachtler, W. M. H.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **4**, 27 (1970).
3. Keulks, G. W., Krenzke, L. D. and Notermanm, T. M.: *Adv. Catal.*, **27**, 183(1977).
4. Dadyburjor, D. B., Jewur, S. S. and Ruckenstein, E.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **19**(2), 293(1979).
5. Grasselli, R. K. and Burrington, J. D.: *Adv. Catal.*, **30**, 133(1981).
6. Buiten, J.: *J. Catal.*, **10**, 188(1968).
7. Morooka, Y., Takifa, Y. and Ozaki, A.: *J. Catal.*, **27**, 177(1972).
8. Ai, M.: *J. Catal.*, **101**, 473(1986).
9. Higgins, R. and Hayden, P.: "Catalysis", **1**, 168, Chemical Society, London(1977).
10. Cannizzaro, M., Forzatti, P., Pasquon, I. and Villa, P. L.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **17**(1-2), 57(1981).
11. Ai, M.: *J. Catal.*, **101**, 389(1986).
12. Bell, A. T. and Hegedus, L. L.: "Catalysis under Transient Conditions", ACS Symposium Series No. 178, Washington(1982).

13. Biloen, P.: *J. Mol. Catal.*, **21**, 17(1983).
14. Park, D. W. and Gau, G.: *J. Catal.*, **105**, 81(1987).
15. Chung, J. S., Miranda, R. and Bennett, C. O.: *J. Catal.*, **114**, 398(1988).
16. Katsumoto, K. and Marquis, D. M.: US Patent, 4, 132, 670(1979).
17. Hodnett, B. K.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **27**(3), 373 (1985).
18. Matsuura, I.: Proc. 8th ICC, **4**, 473(1984).
19. Ai, M.: *J. Catal.*, **100**, 336(1986).
20. Sancier, K. M., Dozono, T. and Serwika, E.: *J. Catal.*, **66**, 316(1980).
21. Bielanski, A., Dyrek, K. and Serwika, E.: *J. Catal.*, **66**, 316(1980).
22. Dyrek, K. and Labanowska, M.: *Appl. Catal.*, **23**, 63(1986).