

## TPD 및 TPR에 의한 바나듐-몰리브덴-인 혼합산화물 촉매의 반응특성에 관한 연구

정지훈 · 천진우 · 홍석인

고려대학교 공과대학 화학공학과  
(1990년 11월 23일 접수, 1991년 3월 8일 채택)

### A Study on the Characterization of VMoPO Mixed Oxide Catalysts by Temperature Programmed Desorption and Temperature Programmed Reaction

Ji-Hoon Jung, Jin-Woo Chun and Suk-In Hong

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Korea University  
(Received 23 November 1990; accepted 8 March 1991)

#### 요 약

VMoP 혼합산화물 촉매상에서, 몰리브덴과 인의 조성 변화에 따른 methylcyclopentane(MCP)과 cyclopentadiene(CPD)의 산화반응을 연구하였고, 여러 반응온도에서 전환율과 무수말레산(MA)의 선택도를 관찰하였다. 또한 CPD의 산화반응 실험에서 최대의 MA 선택도를 보인 V : Mo : P = 1 : 1.34 : 0.11의 촉매를 사용하여, 질소와 공기의 흐름에서 승온탈착 실험을 하였다. 산화반응 실험결과 바나듐에 대한 몰리브덴과 인의 조성비가 증가할수록 MCP와 CPD의 전환율은 감소하였다. 한편 MA 선택도의 경우에는, 반응물로 CPD를 사용했을 경우 몰리브덴과 인의 조성비가 증가하면 증가할수록 선택도가 증가했으나, 반응물로 MCP를 사용했을 경우에는 Mo와 P의 조성비가 너무 크게 증가했을 경우 오히려 선택도가 감소함을 알 수 있었다. 승온탈착 실험결과 4개의 탈착 피크가 관찰되었고 각 피크는 산화반응결과 확인된 생성물의 수와 일치하였다. 또한 이 반응의 주요 생성물인 무수말레산과 무수푸탈산은 촉매의 서로 다른 활성점에서 생성됨을 알 수 있었다.

**Abstract**—Oxidation reactions of methylcyclopentane(MCP) and cyclopentadiene(CPD) on the V-Mo-P mixed oxide catalyst were investigated with the composition of Mo and P. The conversion of MCP and CPD and the selectivity of MA were also examined at various reaction temperatures. Studies of activation points on the catalyst surfaces were performed through the temperature programmed desorption. In the oxidation of CPD, the highest value of MA selectivity was observed by using the V-Mo-P mixed catalyst(V : Mo : P = 1 : 1.34 : 0.11). The conversion of MCP and CPD resulted in decreasing with increasing composition ratio of molybdenum and phosphorous in the V-Mo-P mixed oxide catalyst. The selectivity of MA in the oxidation of CPD resulted in increasing with increasing composition ratio of molybdenum and phosphorous in the catalyst. However, the selectivity of MA in the oxidation of MCP was decreased with increasing molybdenum and phosphorous composition ratio. In the temperature programmed reaction(TPR) spectrum, four desorption peaks were observed and the number of the observed peaks were same as the number of reaction products. It was founded the main product of those oxidation reactions, MA and PA, were produced at different activation point of the catalyst.

## 1. 서 론

탄화수소를 불균일 촉매상에서 기상산화시키는 연구는 촉매 연구 분야에서 활발히 연구되고 있는 분야 중의 하나이다[1-6]. 본 연구에서 선택한 탄화수소는 나프타 분해 공정에서 부생되는  $C_5$ -유분으로서 이를 불균일 촉매상에서 기상산화반응시켜 공업적으로 매우 유용한 무수말레산으로 전환시켰다. 위에 언급한  $C_5$ -유분을 이용한 산화반응에 관한 연구는 여러 연구자들[7-10]에 의해서 발표되었으나 사용된 촉매의 활성성분, 지지체 및 촉진제 등의 상호작용 메카니즘에 관한 연구는 많은 성과를 보지 못하고 있는 실정이다.

촉매 표면과 반응 물질과의 상호 작용에 관한 연구를 위해 temperature programmed desorption(TPD) 및 temperature programmed reaction(TPR)이 이용되어 왔다. Amenomiya와 Cvetanovic[11]이 알루미늄과 에틸렌의 흡착과 탈착 메카니즘 규명에 TPD방법을 도입한 이래로 여러 연구자들[12-14]이 촉매 반응의 메카니즘 규명에 이 방법을 이용하였다. Morselli와 Trifiro[15]는 바나듐-인 계 혼합산화물 촉매상에서 부텐을 반응시켜 그 생성물과 TPD의 탈착 피크를 연관시켜 반응 메카니즘을 설명하였다.

본 연구는  $C_5$ -유분의 구성성분중의 하나인 cyclopentadiene과 methylcyclopentane을 표준반응 물질로 선정하여 바나듐-몰리브덴-인 혼합산화물 촉매상에서 기상산화반응시키고 temperature programmed desorption(TPD)과 temperature programmed reaction(TPR)을 수행하여 그 반응 메카니즘을 설명하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 기기

Cyclopentadiene(CPD)은 알드리히사 제품의 일급시약을, methylcyclopentane(MCP)은 호성석유화학의 일급시약을 사용하였다. 반응생성물의 정성분석을 위해 무수말레산, 무수푸탈산은 Junsei 특급시약을 사용하였다. 촉매의 활성성분인  $V_2O_5$ 는 Junsei 특급시약을, ammoniumphosphate, ammoniummolybdate와 ammoniumphosphomolybdate는 Kanto 화학의 시약을 사용하였다. 지지체인  $\gamma-Al_2O_3$ 는 United catalyst사 제품을,  $TiO_2$ 는 Merck 제품을 사용하였다. 평균 원자가 측정 시약인 potassium permanganate는 Osaka 약리 화학사의 일급시약을, ferrous ammonium sulfate는 Yakuri pure chemicals의 일급시약을 사용하였다. 분석기기로는 가스크로마토그래피(Shimadzu G. C-8A 및 Packard G. C-437), 적외선분광기(Beckmann acculab T. M. I. Spec-

trophotometer) 및 표면적은 BET방법(micromeritics model 2100E)을 사용하였다.

### 2-2. 촉매 제조

중류수 30 ml에  $V_2O_5$  3 g을 가한 후  $60^\circ C$ 에서 옥살산 6.6 g을 점진적으로 가한다.  $V_2O_5$ 가 완전히 녹은 다음, ammoniumphosphate 혹은 ammoniumphosphomolybdate를 가하고  $60^\circ C$ 에서 1시간 교반한다.  $\gamma-Al_2O_3$  4.3 g 및  $TiO_2$ (anatase) 17.2 g을 가한 후  $60^\circ C$ 에서 1시간 교반한다.  $130-150^\circ C$ 에서 용액을 증류시키고,  $120^\circ C$ 에서 20시간 건조한다. 분쇄한 후 14-25 mesh의 촉매를 선별하여 공기의 흐름속에서  $400^\circ C$ 로 20시간 소성시킨 후 반응의 촉매로서 사용하였다.

### 2-3. 바나듐 평균원자가 측정[25, 26]

촉매 1 g을  $80^\circ C$ 의 2 M  $H_2SO_4$  100 ml에 녹인 다음 지지체를 여과한다. 0.1 N  $KMnO_4$ 를 적정(volume 1)한 다음  $0-5^\circ C$ 에서 diphenylamine을 지시약으로 사용하여 0.1 N  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ 로 역적정(volume 2)하여 평균 원자가(A.V)를 측정한다.

측정식 및 계산방법을 살펴보면 다음과 같다.

$$aV^{+3} + bV^{+4} + cV^{+5} \xrightarrow{\text{volume 1}(2a+b)} (a+b+c)V^{+5}$$

$$(a+b+c)V^{+5} \xrightarrow{\text{volume 2}(a+b+c)} (a+b+c)V^{+4} - (a+b+c)e^-$$

$$A.V. = \frac{\text{총원자가}}{\text{총몰수}} = \frac{3a+4b+5c}{a+b+c} = 5 - \frac{2a+b}{a+b+c}$$

$$= 5 - \frac{\text{volume 1}}{\text{volume 2}}$$

### 2-4. TPD 및 TPR

내경이 1/4" 스테인레스스틸 튜브를 반응기로 사용하였으며, 촉매를 80-120 mesh 선별하여 100 mg 충전하였다. 캐리어 가스로는 질소 또는 공기를 사용하였으며, 유속은 150 ml/min를 유지하였다. Fig. 1과 같은 실험장치에서 공기 또는 질소의 흐름속에 주입구의 온도를  $300^\circ C$ 로 유지한 다음 흡착물인 CPD를 주입구를 통하여 펄스주입한다. 기화된 흡착물은 촉매층에 흡착되고 과잉의 흡착물은 불꽃이온 감지기에 의해 감지된다. 과잉의 흡착물이 반응기를 빠져나간 다음, 온도를 시간에 대해 선형증가( $15^\circ C/min$ )시켜 기록계로 탈착스펙트럼을 얻는다.

### 2-5. 산화반응

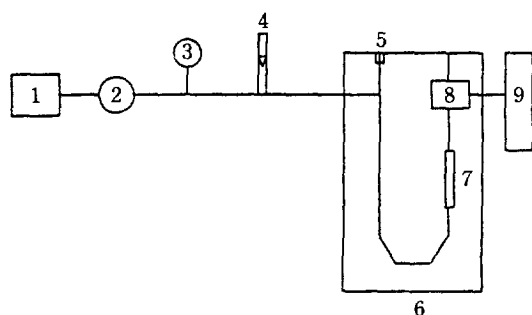


Fig. 1. Schematic diagram of TPD apparatus.

1. Carrier gas supply, 2. Pressure regulator, 3. Pressure gauge, 4. Flow meter, 5. Sample injection port, 6. Thermostated oven, 7. 1/4" Stainless steel tube, 8. FID, 9. Recorder.

내경 14 mm인 파이렉스튜브를 고정층 반응기로 사용하였다. 촉매 3 cc를 충전한 다음 편류방지 및 예열 물질로 촉매층위에 15 cc의 석영유리를 채웠다. 반응물인 MCP 및 CPD의 농도는 0.6%를 유지하였으며, 공간속도  $5000 \text{ hr}^{-1}$ 에서 실험을 행하였다.

Fig. 2와 같은 실험장치에서 공기의 흐름속에 syringe pump를 통해 반응물인 MCP 또는 CPD를 주입시킨다. 기화된 반응물은 촉매층에서 산화반응되어 가스크로마토그램으로 온라인 분석하였다.

$$\text{전환율(\%)} = \frac{\text{the mole of reacted reactant}}{\text{the mole of reactant}}$$

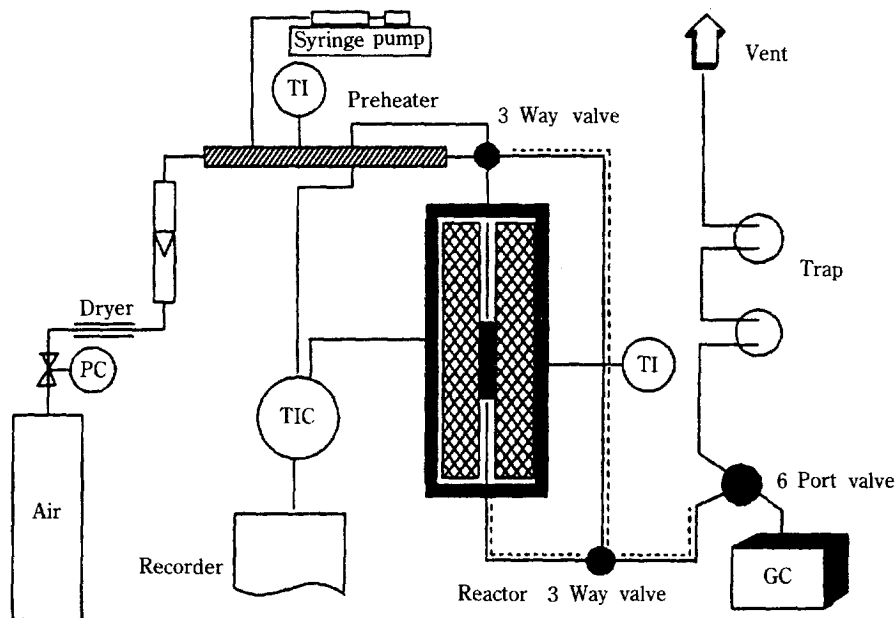


Fig. 2. Schematic diagram of fixed bed reactor.

Table 1. Experimental data for the preparation of oxides catalysts

Catalyst	Active components				the ratio of active components	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	the average vanadium state	
	$\text{V}_2\text{O}_5$	AP	AM	APM			fresh	after 1 hr reduction
A-1	○	○			V : P = 1 : 0.8	22.0	4.98	4.55
A-2	○	○			V : P = 1 : 1	20.9	4.99	4.56
A-3	○	○			V : P = 1 : 1.2	23.6	4.98	4.64
B-1	○	○	○		V : Mo : P = 1 : 0.2 : 0.02	25.4	4.98	4.61
B-2	○	○	○		V : Mo : P = 1 : 0.3 : 0.03	25.7	4.98	4.61
B-3	○	○	○		V : Mo : P = 1 : 0.5 : 0.05	23.2	4.98	4.79
B-4	○	○	○		V : Mo : P = 1 : 0.3 : 0.3	24.7	4.98	4.60
C	○			○	V : Mo : P = 1 : 1.34 : 0.11	26.5	4.98	4.78

AP: ammoniumphosphate, AM: ammoniummolybdate, APM: ammoniumphosphomolybdate

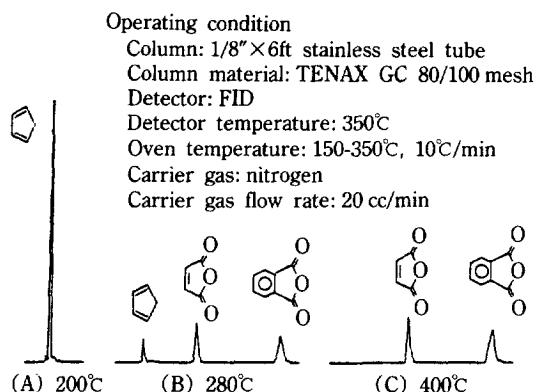


Fig. 3. Chromatogram of reaction mixture of the CPD oxidation.

$$\text{선택도}(\%) = \frac{\text{the mole of A product}}{\text{the mole of reacted reactant}}$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 촉매 제조

활성물질의 조성비에 따라 Table 1과 같이 A군, B군 및 C 촉매들을 제조하였다. A군 촉매들의 표면적은 22.0-23.9 m<sup>2</sup>/g이었고, B군 촉매들의 표면적은 23.2-25.7 m<sup>2</sup>/g이었으며, C 촉매의 표면적은 26.5 m<sup>2</sup>/g이었다. 바나듐의 평균 원자가는 4.98-4.99로 촉매군에 관계없이 일정한 값을 나타내었다.

#### 3-2. 산화반응

##### 3-2-1. CPD의 산화반응

반응온도에 따른 CPD의 산화반응생성물에 대한 크로마토그램을 비교하면 Fig. 3과 같이 반응온도 200°C에서는 반응생성물이 나타나지 않으며, 반응온도 280°C에서는 미반응물인 CPD와 반응생성물인 MA, PA가 관측됨을 알 수 있다. 반응온도 400°C에서는 반응생성물인 MA, PA만이 관측되고 일부 반응물은 완전 산화반응에 의해 CO, CO<sub>2</sub> 등으로 전화되었음을 알았다.

활성성분으로 V와 P만을 사용한 VPO 촉매(A 촉매)에 대한 CPD의 산화반응을 비교하면 Fig. 4에서와 같다. 반응온도 320°C 이상에서는 촉매의 조성비에 관계없이 전환율이 100%에 근접하나 반응온도 320°C 이하에서는 V의 조성비가 감소할수록 전환율이 증가하였다. 선택도는 전환율과 반대로 Mo와 P의 조성비가 증가할수록 MA에 대한 선택도가 증가하였으며, 특히 Mo와 P의 조성이 상대적으로 가장 높은 C 촉매의 경우 MA의 선택도는 제조된 촉매중에서 최고의 값을 나타내었다.

활성성분으로 V, P 및 Mo를 사용하여 만든 촉매 즉

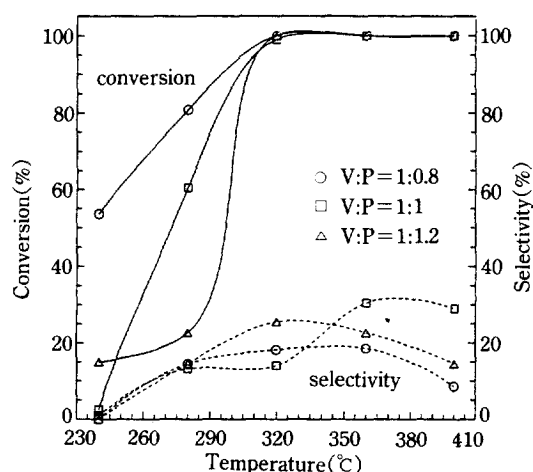


Fig. 4. Oxidation of CPD on VPO catalyst.

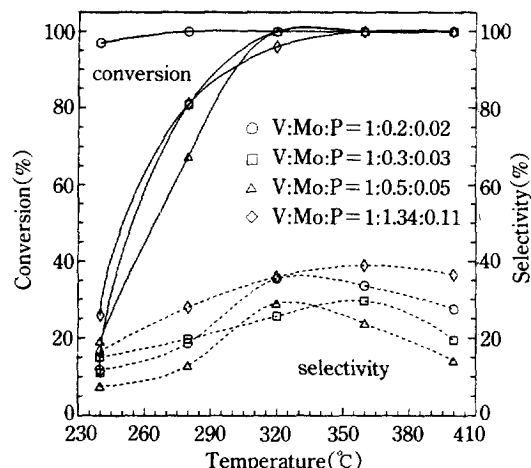


Fig. 5. Oxidation of CPD on VMoPO catalyst.

VMoPO 촉매(B 및 C촉매)에 대한 CPD의 산화반응 결과, Fig 5와 같이 반응온도 320°C 이상에서는 조성에 관계없이 전환율이 100%에 접근하나, 반응온도 320°C 이하에서는 Mo와 P의 바나듐에 대한 조성비가 감소할수록 전환율이 증가하였으며, 특히 Mo와 P의 조성비가 가장 낮은 V : Mo : P = 1 : 0.2 : 0.02인 촉매의 경우 320°C 이하의 낮은 온도에서도 전환율의 변화가 거의 없이 높은 전환율을 보였다. 선택도는 전환율과 반대로 Mo와 P의 조성비가 증가할수록 MA에 대한 선택도도 증가하였으며, 특히 Mo와 P의 조성이 상대적으로 가장 높은 C 촉매의 경우 MA의 선택도는 제조된 촉매중에서 최고의 값을 나타내었다.

CPD의 부분산화반응에서는 Mo와 P의 조성비가 적

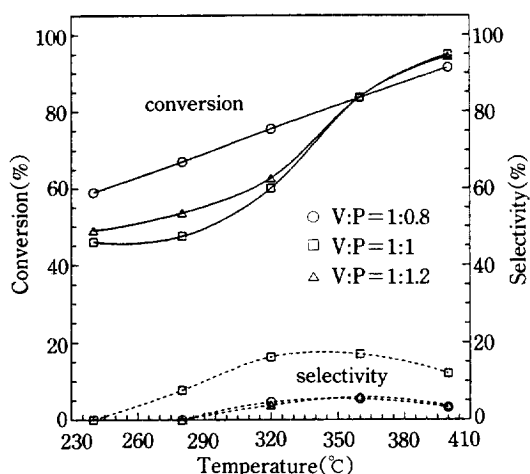


Fig. 6. Oxidation of MCP on VPO catalyst.

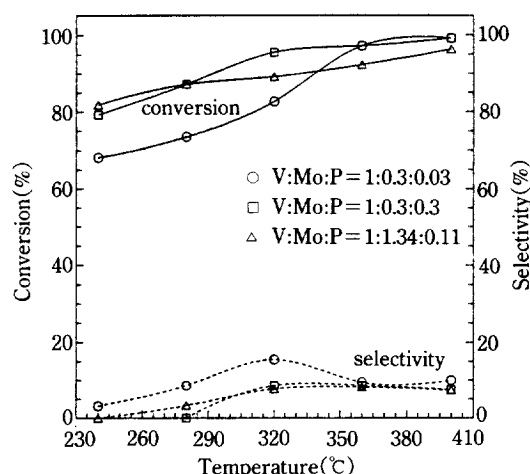


Fig. 8. Oxidation of MCP on VMoPO catalyst.

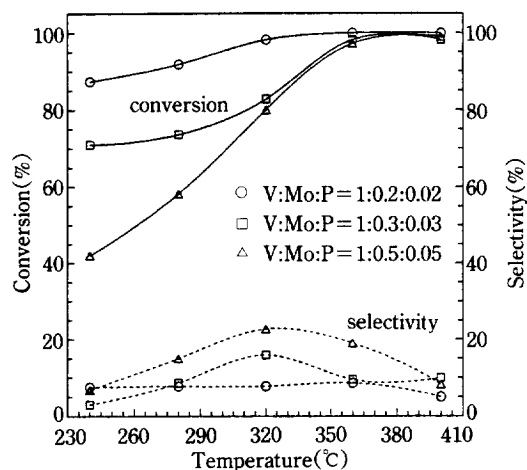


Fig. 7. Oxidation of MCP on VMoPO catalyst.

을수록 320°C 이하의 온도에서 전환율은 증가하나 전체 반응온도에서의 선택도는 감소하는 것으로 보아, Mo와 P를 첨가함에 따라 CPD에서 CO<sub>2</sub>와 CO로 가는 완전산화 반응을 억제하는 작용을 함을 알 수 있었다.

### 3-2-2. MCP의 산화반응

VPO 촉매(A 촉매)에 대한 MCP의 산화반응결과 Fig. 6에서와 같이 인의 조성비가 증가할수록 전환율은 감소하였고 선택도는 V:P의 조성비가 1:1일 때 MA의 선택도가 약 17% 정도로 가장 높은 값을 나타내었으며, 이는 CPD의 산화반응결과와 거의 비슷한 경향을 보여 준다.

활성성분으로 V, P와 Mo를 사용하여 만든 VMoPO 촉매(B 촉매)에 대한 MCP의 산화반응결과 Fig. 7과 같이 Mo와 P의 바나듐에 대한 조성비가 증가할수록

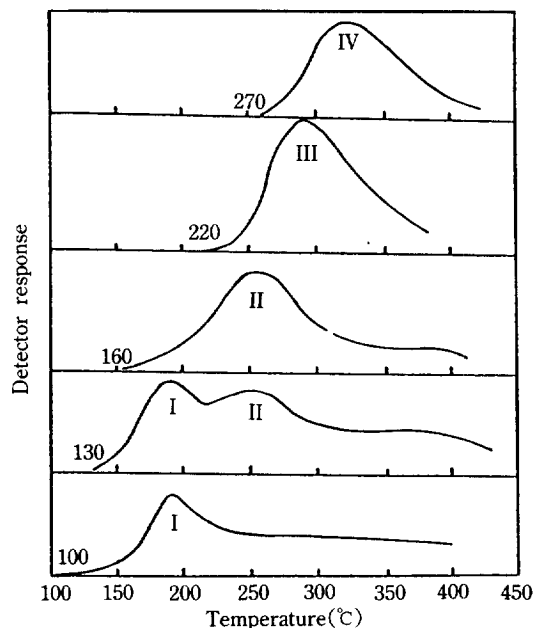


Fig. 9. TPR curves of CPD(V:Mo:P=1:1.34:0.11).

역시 전환율은 감소하고 선택도는 증가하여 V:Mo:P=1:0.5:0.05일 때 약 23%의 최대선택도를 나타내었다. 그러나 Fig. 8에서 보듯이 Mo와 P의 조성비가 제일 큰 C 촉매의 경우 CPD의 산화반응과는 달리 오히려 선택도가 감소하는 결과를 보이는데, 이것은 MCP의 반응성이 이중결합을 포함하고 있는 CPD의 반응성에 비하여 작기 때문에 촉매중의 Mo와 P의 비율이 너무 커지면 CO<sub>2</sub>와 CO의 생성 뿐만 아니라 MA의 생성도 억제되어 진다고 생각되어 진다. 한편 반응온도

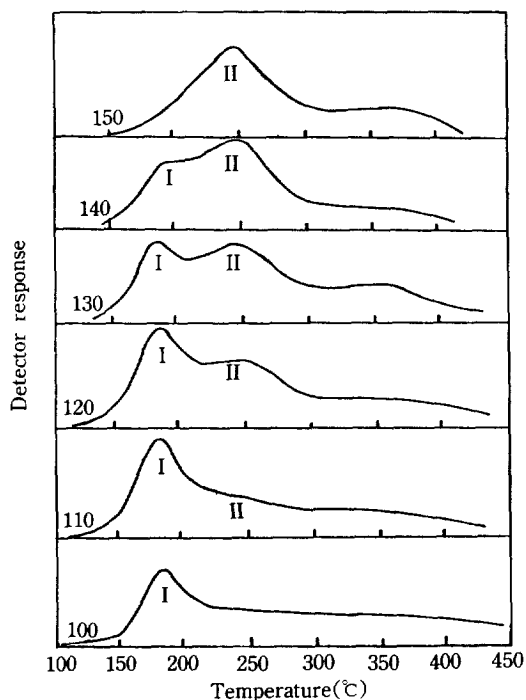


Fig. 10. TPR curves of CPD(V:Mo:P=1:1.34:0.11).

320°C 이상에서는 반응온도의 증가에 따라 MA의 선택도가 떨어지는 것으로 보아 320°C 이상의 온도에서는 부분산화반응 보다는 완전산화반응이 증가함을 알 수 있다.

### 3-3. TPD 및 TPR

CPD 산화반응 실험에서 최대의 선택도를 보였던, C 촉매(V:Mo:P=1:1.34:0.11)를 선택해서 TPR 및 TPD 실험을 하였다. 먼저 서로 다른 온도에서 C 촉매에 CPD를 흡착시킨 후 공기의 흐름속에서 승온탈착시켜 Fig. 9의 TPR 스펙트럼을 얻었다. 탈착온도 범위내에서 탈착곡선은 4개의 고유피크로 이루어졌다. 실제 반응 결과 MA, PA, citraconic anhydride 및 반응 출발물질인 CPD 등이 확인되었고, 이로부터 이들 피크의 수와 반응계에 존재하는 주생성물과 미반응물의 수가 일치함을 알 수 있었다. 따라서 이 촉매에는 4개의 활성점이 존재한다고 볼 수 있으며, 촉매의 TPR 탈착 곡선 수로부터 생성물의 수를 예견할 수 있음을 보여준다. 이는 Morselli 등[15]이 VPO 촉매에 butene을 흡착시켜 TPR 실험을 행하여 얻은 5개의 탈착피크로부터 촉매가 5개의 주활성점을 가진다고 보고한 것과 비교해 볼 때 타당하다고 생각된다.

Fig. 10과 같이 흡착온도 구간을 세분화하여 탈착피

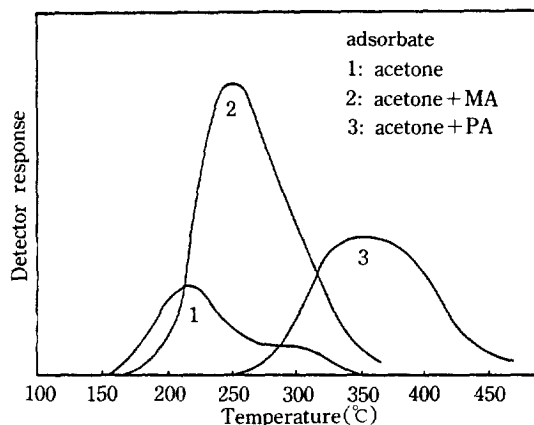


Fig. 11. TPD curves of acetone, MA, PA(C catalyst).

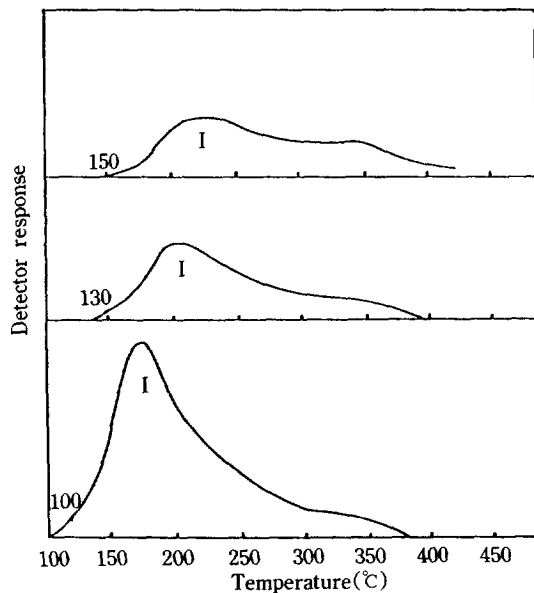


Fig. 12. TPD curves of CPD(V:Mo:P=1:1.34:0.11).

크의 생성을 관찰한 결과 흡착온도 100°C의 탈착스펙트럼에서는 피크 I만 나타났으나, 흡착온도 150°C의 탈착스펙트럼에서는 피크 II만 나타났다. 이 결과로부터 흡착온도 증가에 따라 피크 I의 크기는 점진적으로 감소하며, 피크 II의 상대크기는 증가함을 알 수 있다.

각각의 피크가 어떤 화합물과 관련되어 있는지 확인하기 위하여 다음 실험을 행하였다. 이 실험은 MA 및 PA를 아세톤에 용해한 후 촉매에 흡착시켜 질소의 흐름속에서 TPD를 시행한 결과 Fig. 11의 스펙트럼을 얻었다. MA의 탈착곡선은 Fig. 3과 4의 TPR 스펙트럼의 피크 II와 일치하였으며, PA의 탈착곡선은 Fig. 3의 TPR 스펙트럼의 피크 IV와 일치하였다. 또 흡착온도구간

100-150°C에서 질소의 흐름속에서 CPD를 흡착시켜 얻은 TPD 스펙트럼에서는 Fig. 12와 같이 피크 1만 나타났다. 이는 Fig. 11의 TPR 스펙트럼과 비교해 볼 때 TPD에서는 피크 II가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이 결과로부터 피크 II는 산소와의 결합으로 생성되는 산화생성물, 즉 MA의 활성점이라고 해석할 수 있다. 따라서 이들 결과로부터 피크 II와 피크 IV는 MA 및 PA와 관련되어 있음을 간접적으로 시사해 준다.

#### 4. 결 론

(1) 몰리브덴과 인의 바나듐에 대한 조성비가 증가할수록 MCP, CPD의 산화반응에서 전환율이 감소하는 경향을 나타내었다.

(2) 반응물로 CPD를 사용했을 때는 몰리브덴과 인의 조성비가 증가할수록 MA의 선택도도 증가했으나, 반응물로 MCP를 사용했을 때는 조성비가 너무 크게 증가했을 경우 오히려 선택도가 감소하는 경향이 나타났다.

(3) Cyclopentadiene의 TPR 스펙트럼에서 4개의 피크가 나타났으며, 이 수는 산화반응결과 확인된 생성물의 수와 일치하였다.

(4) Cyclopentadiene의 산화반응 주생성물인 무수말레산과 무수푸탈산은 촉매의 다른 활성점에서 생성됨을 알았다.

#### REFERENCES

1. Hucknall, D. J.: Selective Oxidation of Hydrocar-

- bons, Academic Press(1974).
2. Dabyburjor, Dady B., Jewur, S. S. and Ruckenstein, Eli.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19**, 293(1979).
3. Weiss, Downs: *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 228(1920).
4. Freeks, M. C. and Mount, R. A.: U. S. Patent, 3, 977, 998(1976).
5. Harrison, J. P.: U. S. Patent, 3, 915, 892(1975).
6. Kerr, R. O.: U. S. Patent, 3, 255, 212(1966).
7. Conover, C.: U.S. Patent, 2, 079, 490(1937).
8. Faith, W. L. and Dendurent, M. S.: *Refiner and Natural Gasoline Manufacturer*, **18**, 393(1939).
9. Nagemeguir, N. and Matsumoto, M.: Jap. Pat., 5, 710, 655(1957).
10. Ikawa, T.: Jap. Pat., 7, 429, 165(1974).
11. Amenomiya, Y. and Cvetanovic, R. J.: *J. Phys. Chem.*, **67**, 144(1963).
12. Honett, B. K. and Moffat, J. B.: *J. Catal.*, **88**, 253(1984).
13. Yakerson, V. I., Rozanv, V. V. and Rubinshtein, A. M.: *Surface Sci.*, **12**, 221(1968).
14. Nishimura, T. and Uchida, H.: *Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku*, **62**, 359(1967).
15. Morselli, L. and Trifiro, F.: *J. Catal.*, **75**, 112(1982).
16. Nakamura, M., Kawai, K. and Fujiwara, Y.: *J. Catal.*, **34**, 345(1974).
17. Poli, G.: *Appl. Catal.*, **1**, 395(1981).