

## 바나듐계 결정질 유리의 촉매적 특성과 C<sub>5</sub> 탄화수소 부분산화반응에 대한 활성 연구

이인화 · 정지훈\* · 홍석인\*

조선대학교 자연과학대학 환경학과

\*고려대학교 공과대학 화학공학과

(1992년 11월 13일 접수, 1993년 7월 22일 채택)

## A Study of the Catalytic Characteristics and the Activities of C<sub>5</sub> Hydrocarbon Partial Oxidations in Vanadium Based Crystalline Glasses

In Wha Lee, Ji Hoon Jung\* and Suk In Hong\*

Department of Environmental Science, College of Natural Science, Chosun University, Kwangju, Korea

\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Korea University, Seoul, Korea

(Received 13 November 1992; accepted 22 July 1993)

### 요 약

바나듐계 결정질 유리를 제조하여 표면적 측정, X-선 회절분석, 화학분석을 시행하였고 확인 반응으로서 촉매산화반응 등을 통하여 촉매로서의 특성을 연구하였다. 바나듐계 유리는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 조성과 열처리 조건을 변화시키며 제조하였다. 제조된 유리는 산으로 에칭하고 건조후 소성하였다. 촉매의 비표면적은 이성분계의 경우 1 m<sup>2</sup>/g, 삼성분계의 경우 5-10 m<sup>2</sup>/g이었으며, V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>의 비는 이성분계의 경우 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가비율이 증가함에 따라 증가하였다. X-선 회절분석은 제조된 모유리는 비정질이며 열처리함에 따라 결정질로 변화됨을 보여주었다. 제조된 촉매에 대하여 메틸사이클로펜탄, 사이클로펜탄, 사이클로펜타다이엔을 촉매반응시켜 촉매의 활성과 무수말레산의 선택도를 살펴보았다. 이성분계와 삼성분계 촉매의 구조적 화학적 성질의 상이성에 기인하여 반응 역시 다른 결과를 보였다. 이성분계의 경우 무수말레산의 수득율이 10% 미만인 반면 삼성분계의 경우 사이클로펜타다이엔의 경우 최고 50%의 수득율을 보였다.

**Abstract**—Vanadium crystalline glasses were prepared and investigated through surface area measurement, X-ray diffraction, chemical analysis and catalytic oxidation as a probe reaction. The vanadium based glasses were prepared by fusing V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures with different compositions and annealing conditions. The prepared glasses were leached in acidic solution, dried and calcined sequentially. From the results of surface area analysis and chemical analysis of V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> ratio, it was found that the glasses were porous materials of which surface area is about 1 m<sup>2</sup>/g in binary system and 5-10 m<sup>2</sup>/g in ternary system. The V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> ratio increased with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ratio for V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary glass. X-ray diffraction analysis showed that the fresh glass was amorphous but it changed to crystalline as it was annealed. Through the catalytic oxidation of methylcyclopentane, cyclopentane and cyclopentadiene, catalytic activity and selectivity of maleic-anhydride on vanadium based glasses were studied. As to geometric and chemical difference between V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems, the reaction showed also different results. Binary catalysts had less than 10% yield of maleic anhydride, but ternary catalysts had maximum 50% yield of maleic anhydride for cyclopentadiene.

## 1. 서 론

바나듐계 혼합 산화물 촉매는  $C_4$  탄화수소 및 벤젠의 기상 산화반응에 의하여 무수말레산을 제조하는데 이용되어 왔다. 최근 벤젠과  $C_4$  유분보다 상대적으로 활용도가 낮은  $C_5$  유분 활용의 일환으로 바나듐계 촉매를 사용하여  $C_5$ 으로부터 무수말레산을 제조하려는 연구가 국내외에서 활발히 진행되어 왔다[1-3]. 벤젠을 원료로 사용하는 경우 바나듐을 티타니아에 담지한 촉매가 주로 쓰이며[4-6]  $C_4$  유분의 경우 V-P-O 혼합 산화물 촉매가 성공적으로 개발되었다[7].  $C_5$  유분의 경우에는 바나듐에 몰리브덴과 인을 함께 사용하여 티타니아, 알루미늄 또는 실리케이트 등에 담지한 촉매가 연구의 대상이 되고 있다. 이 중 바나듐-몰리브덴-인을 티타니아와 알루미늄에 담지한 촉매가 높은 수득율을 보인다고 보고되었다[8-12].

지금까지 발표된 무수말레산 제조용 바나듐계 혼합 산화물 촉매특성에 관련된 연구는 단일성분이거나 이성분계가 대부분을 차지하고 있다. 이는 촉매의 활성성분의 수가 많아지고 담지체가 복잡할수록 촉매현상에 관여하는 인자가 기하급수적으로 증가되어 연구방법에 많은 어려움이 있기 때문이다. 그러나 실제로 공업용 촉매는 이성분계 이상이 대부분이며 담지체도 한 성분 이상 쓰이는 경우가 대부분이다. 혼합 산화물 촉매계에 첨가되는 여러 불순물(impurity)에 의한 선택도의 증가는 그 결과의 중요성에 비하여 연구가 매우 미진한 상태이며 촉매 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다. 상승효과(synergic effect)를 연구하기 위하여서는 촉매의 물성 변화의 정확한 측정과 아울러 임의적 조절이 요구된다. 기존의 담지 혹은 비담지계 촉매에서 진행되는 연구는 주로 물성의 측정에 머물고 있으며 임의적으로 촉매의 물성을 조절하는 것은 매우 어려운 과제이다. 이러한 한계점을 극복하기 위하여 본 연구에서는 새로운 촉매물질인 바나듐계 결정질 유리를 대상으로 하여 결정질 유리가 갖는 특성을 이용하여 촉매 물성의 임의적 조절을 시도하였다.

바나듐계 산화물유리의 특성은 재가열 조건에 따라 결정도를 조절할 수 있고 결정화가 진행되면서 상분리(phase separation)가 일어나므로 화학적 저항력이 약한 부분을 수용성 용액이나 묽은 산용액 등으로 선택적으로 용출시킴으로써 다공질 물질을 얻을 수 있다는 것이다. 또한 첨가되는 망목형성물질(network former)의 비율에 의하여  $V^{4+}$ 와  $V^{5+}$ 의 비율을 변화시킬 수 있다[13]. 이러한 바나듐계 결정화 유리의 특성은 촉매로서의 갖추어야 할 성질을 가지고 있을 뿐 아니라 지금까지 담지 혹은 비담지 바나듐계 촉매에서 조절하기 어려웠던  $V^{4+}$

$/V^{5+}$ 의 비율, 촉매의 결정도 혹은 표면적과 기공의 구조 등을 조절가능하게 하여 촉매의 물리적 특성과 반응과의 유기적 관계를 규명할 수 있을 것으로 기대된다.

본 실험에서는 먼저  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  이성분계 유리를 대상으로 하여  $C_5$  유분에 대한 촉매의 활성을 알아보고  $P_2O_5$ 의 비율을 조절하여  $V^{4+}/V^{5+}$  값을 변화시켜 이에 따른 반응결과의 변화를 살펴 본 다음,  $V_2O_5$ - $P_2O_5$ - $B_2O_3$  삼성분계 유리를 대상으로 결정화도에 따른 촉매의 전자적 특성변화가 반응결과에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

## 2. 역사적 고찰

결정화 유리는 유리의 경도나 내열성을 증가시키거나 다공성 유리를 제조하기 위하여 개발되었다. 이러한 결정화 유리중에는 바나듐을 주성분으로 하고 여기에 유리망목형성물질(network former)인  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$  등을 첨가하여 만든 바나듐계 유리가 있다. 이러한 바나듐계 유리중에서  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  이성분계 유리가 Denton과 Rawson[14]에 의하여 처음 제조되었으나 별다른 주목을 받지 못하였다. '60년대초 반도체 산화물 유리가 출현하면서 결정질 유리가 연구대상으로 주목받았고 특히 바나듐계 결정질 유리는 고체물리 분야에서 관심의 대상이 되었다. 1957년 Baynton 등[15]은  $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 가 이온성 전도체와는 다른 반도체임을 보고하였으나 그 당시 큰 주목을 받지 못하였고 수년후 높은 저항을 갖는 반도체를 찾는 과학자 등에 의하여 재발견되었다[16-18]. 바나듐계 결정질 유리의 초기 연구는 반도체적 성질을 연구하기 위한 전기전도도 실험이 큰 비중을 차지하였으며 유리의 전기적 특성에 관한 많은 연구보고가 있었다. Mackenzie[19]는  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  유리중의  $P_2O_5$  비율이 증가하면 유리의 전기저항값이 증가하며 유리의 전기전도도는  $V_2O_5$  단결정 보다 큰 값을 보고하였다. Hansen[20]은  $FeO$ - $P_2O_5$ 계에서  $P_2O_5$  비율에 따라 전기전도도가 변화하며 이는 상이한 이온 즉  $Fe^{2+}$ 과  $Fe^{3+}$ 의 비율이 변화됨에 기인하며 최대 전기전도도는  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  비율이 같을 때 나타남을 보고하였다.  $V_2O_5$ - $P_2O_5$ 계에서도  $V^{4+}$ 와  $V^{5+}$ 의 비율에 따라 전기전도도가 변화하며 최대 전기전도도는 이론적으로는  $V^{4+}/V^{5+}$ 의 비율이 1에서 얻어지야 하나 실험적으로는 0.2 부근에서 나타난다고 보고되어 있다[21]. 이처럼  $V^{4+}$ 와  $V^{5+}$  혹은  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$ 의 비율에 따라 저항값이 변화하는 이유는 전자의 이동기구가 electron-hopping 혹은 polaron hopping에 따르기 때문으로 밝혀졌다[22-24]. 즉 바나듐 산화물의 경우  $V^{4+} \rightleftharpoons V^{5+} + e^-$  형태가 되며 이는 환원상태의  $V^{4+}$ 가 전자를 주어  $V^{5+}$ 로 되며, 철 산화물의 경우도  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$

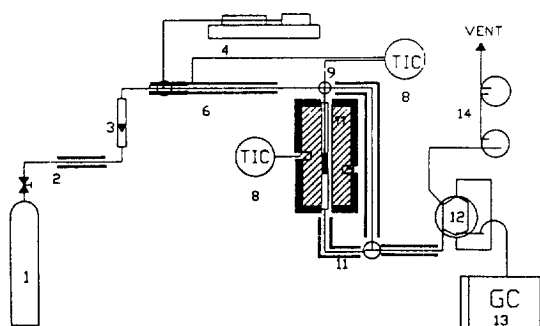


Fig. 1. The schematic diagram of fixed bed reaction system.

- |                  |                           |
|------------------|---------------------------|
| 1. Air cylinder  | 8. Temperature controller |
| 2. Tubular dryer | 9. Thermocouple           |
| 3. Flow meter    | 10. Multithermometer      |
| 4. Syringe pump  | 11. Three-way valve       |
| 5. Preheater     | 12. Six port valve        |
| 6. Heater        | 13. Gas chromatograph     |
| 7. Reactor       | 14. Cold trap             |

-O-Fe<sup>2+</sup> 형태가 되어 Fe<sup>2+</sup> 역시 전자를 주어 Fe<sup>3+</sup>가 된다. 이와 같은 전자의 이동기구는 Mars와 Kleveland[25]의 산화환원 반응기구와 유사성이 있다. 이처럼 전이금속 이온(transition metal ion)의 자리바꿈(electron migration)은 일반적으로 그 주위를 극성화(polarization)시키는데 이와 같은 hopping electron을 "polaron"이라 한다. 유리망목형성물질 즉, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 이와 같은 polaron 이동성에 영향을 끼친다고 볼 수 있는데 결과적으로 유리망목형성물질에 의하여 전기전도도가 변하는 결과로 나타났다고 할 수 있다. 바나듐 산화물은 비양론 상태(nonstoichiometric state)에서 산소가 유실된 상태이고 이로 인한 여전자(extra electron)가 V<sup>5+</sup> 주위에 편재되어 결과적으로 환원된 바나듐 이온 즉, V<sup>4+</sup>가 형성된다. 이 때문에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 주이온(major ion)이 V<sup>5+</sup>가 되고 부이온(minor ion)이 V<sup>4+</sup>가 되어 N-형 반도체가 된다.

이처럼 바나듐계 산화물의 구조적 특성은 곧 전자적 특성과 관련되어 있으므로 두 가지 특성의 관련성을 밝히는 일은 바나듐 산화물의 촉매적 성질을 파악하는 중심적 연구과제라 본다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고정층 반응장치의 유로계를 Fig. 1에 도시하였으며 장치에 대한 설명은 다음과 같다.

반응기는 미세 미분반응기 형태로 길이 20 cm, 내경 3/8"인 스테인레스관으로 제작하였다. 반응기는 알루미늄

튜브를 통과하며, 알루미늄튜브는 카트리지 히터에 의하여 가열되며, 촉매층의 온도를 기준으로 비례제어기에 의하여 온도가 제어된다. 반응물은 200°C로 유지된 증발기에 시린지 펌프로 직접 주입되어 예열된 공기흐름 속에서 기화되어 혼합기 안에서 2차공기와 혼합된 후 반응기로 유입되도록 하였다. 반응 생성물은 6-port valve를 통과하여 냉각포집기를 거치며 유기물은 응축되고 가스 성분은 배출된다.

반응기 입구와 출구의 기체는 on-line으로 가스크로마토그래피에 의하여 분석하였으며, 냉각포집기에 잡힌 유기성분은 IR, NMR, GC-MS로 분석하였다. 분석된 가스크로마토그래피의 면적은 부착된 적분기를 이용하여 구했으며 전환율, 선택도, 수득율은 무게비로 계산하였다.

#### 3-2. 촉매제조 및 사용시약

##### 3-2-1. 사용시약

반응물인 사이클로펜타다이엔은 Aldrich사 제품의 95% 디사이클로펜타다이엔을 170°C에서 분해하여 사용하였으며, 사이클로펜타디엔은 동경화성의 특급시약을, 메틸사이클로펜타디엔은 호성석유화학(주)의 97% 순도제품을 사용하였다. 생성물의 정성분석을 위해 말레인 무수물, citraconic anhydride, 프탈산 무수물 등은 Junsei 특급시약을 사용하였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 Junsei 특급시약을 사용하였다.

##### 3-2-2. 바나듐계 결정질 유리촉매의 제조

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이성분계 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 삼성분계 촉매를 아래와 같은 방법으로 제조하였다. 각 산화물을 정해진 몰비로 무게를 잰 후 혼합기에서 15시간 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣고 전기로에서 900°C까지 온도를 상승시키며 용융하였다. 900°C에서 20분간 지속시킨 후 찬물에 띄운 스테인레스 용기위에 용융된 것을 부어 급냉시켰다. 이 때 생성되는 유리에 액화질소를 부어 습기의 침입을 막고 냉각도 돕도록 하였다. 제조된 유리는 속히 전기오븐안에 넣어 모든 유리에 대하여 200°C에서 16시간 1차 재가열하였다. 1차 재가열된 유리는 촉매용은 20/30 mesh로 선별하였고 분석용은 1 cm 크기로 선별하여 실험목적에 따라 Table 3과 같은 조건으로 2차 재가열하였다.

2차 재가열이 완료된 결정질 유리의 일부를 1% HCl 용액으로 90초간 용출하였다. 이렇게 제조된 결정질 유리를 건조하고 다시 20-30 mesh로 선별하여 촉매로 사용하였다.

#### 3-3. 기기분석

반응물의 분석은 C-R1B 적분기가 부착된 Packard

**Table 1. Operating conditions of gas chromatography for solid product analysis**

Column	: stainless steel 1/8"×6 ft TENAX-GC 80/100 mesh
Detector type	: FID
Oven temperature	: 100°C to 300°C, 10°C rise/min
INJ.DET. temperature	: 300°C
Carrier gas	: N <sub>2</sub> 10 ml/min

**Table 2. Operating conditions of gas chromatography for CO<sub>2</sub> analysis**

Column	: stainless steel 1/8"×6 ft PORAPAK Q
Detector type	: TCD
Oven temperature	: 70°C
INJ.DET. temperature	: 200°C
Carrier gas	: He 20 ml/min

437 가스크로마토그래프를 6-port valve을 이용하여 on-line으로 연결하여 사용하였다. IR은 Perkin-Elmer Model-7135를 사용하였고 GC-Mass(Hewlett Packard Model 5985A)을 이용하여 최종적으로 반응생성물을 확인하였다. 유출 가스중의 CO농도는 National Drager사의 Ecolyzer CO analyzer를 이용하였고 CO<sub>2</sub>의 농도는 Shimadzu GC-10A로 분석하였다. 생성물의 녹는 점 특성은 Mettler FP-61로 측정하였다.

촉매의 비표면적은 Micromeritics사의 model 2100E로 측정하였으며 촉매의 결정구조 확인은 Rigaku사의 Geigerflex series X-ray diffractometer를 이용하였다.

### 3-4. 바나듐 평균 원자가 분석

제조된 촉매를 되도록 작은 입자로 만들어 이 중 1g을 화학평량하여 80°C로 유지된 500 ml 10% 황산용액에 용해시킨다. 0.1 N KMnO<sub>4</sub>로 V<sup>4+</sup>를 V<sup>5+</sup>로 환원시킨 후 지시약으로 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-diphenylamine 용액을 사용하여 Fe-

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 용액으로 적정하여 V<sup>4+</sup>로 환원시킨다. 바나듐의 평균원자가는 KMnO<sub>4</sub>와 Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 부피수로부터 계산하였다.

### 3-5. 촉매반응 실험방법

촉매 4 cc를 반응기에 채우고 그 위에 석영유리 10 cc를 채워 예열물질로 삼았다. 반응물과 공기의 몰비는 폭발범위에 들지 않도록 0.61%를 유지하였으며 공간속도는 5000/hr가 되도록 하였다. 반응온도는 200°C에서 475°C까지 25°C씩 증가시켰으며 촉매층 중간에서 온도를 검출하였다. 반응물과 고체생성물의 정성분석은 표준물질과 머무름 시간을 비교하여 시행하였으며, 다시 냉각 포집된 생성물을 GC-MS로 분석 확인하였다. 가스크로마토그래피의 조업조건을 Table 1에 표시하였다.

유출 가스중의 CO<sub>2</sub>의 양을 측정하기 위한 가스크로마토그래피의 운전조건은 Table 2와 같다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 바나듐계 결정질 유리촉매의 제조

제조된 모유리로부터 1차 및 2차 열처리와 에칭과정을 거쳐 조성과 열처리조건에 따라 촉매를 제조하고 표면적과 V<sup>4+</sup>/V<sup>total</sup>을 화학평량하여 Table 3에 실었다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 30% 첨가된 P30은 연화점(softing point)이 낮아 열처리 과정에서 410°C 이상에서 시료가 서로 뭉치는 현상을 보여 반응실험에서 제외하였다. 다른 조성은 이러한 현상이 없는 것으로 보아 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30% 근처에서 eutectic을 형성하는 것으로 보였다. V<sup>4+</sup>/V<sup>total</sup> 값은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가하면서 증가하였는데 그 증가추세는 거의 직선적이었다. 삼성분계의 경우 같은 조성의 촉매에서 열처리에 따라 V<sup>4+</sup>/V<sup>total</sup>의 값은 변화가 없었다.

제조된 촉매의 표면적은 이성분계의 경우 모유리는 BET 측정범위 이하였으나 촉매들의 표면적은 1.11-1.46 m<sup>2</sup>/g이었다. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가할수록 표면적이 증가함을 보여주는데 이는 화학적 저항이 약한 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 쉽게

**Table 3. The batch composition and relate properties of prepared glass catalysts**

Catalyst	Batch composition(mole%)			Annealing temperature (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	V <sup>4+</sup> /V <sup>total</sup> (total : V <sup>4+</sup> + V <sup>5+</sup> )
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
P10-450	90	10		450	1.11	0.06
P20-450	80	20		450	1.24	0.11
P30-450	70	30		450	—	—
P40-450	60	40		450	1.46	0.094
P13B3-410	84	13	3	410	9.4	0.07
P13B3-450	84	13	3	450	10.2	0.07
P13B3-450(0.5)	84	13	3	450(0.5)*	5.6	0.07

\*temperature rising rate : 0.5°C/min

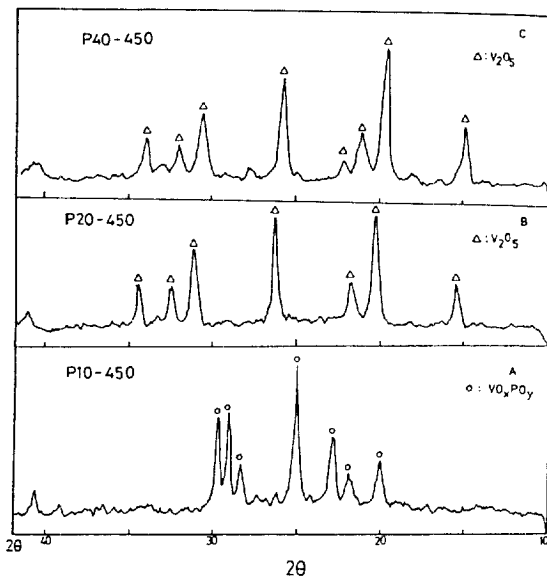


Fig. 2. XRD patterns of P10-450, P20-450, P40-450.

용출되기 때문으로 볼 수 있었다. 삼성분계의 경우 모 유리의 표면적은 재가열 온도에 따라 1.1-1.5 m<sup>2</sup>/g이었으며 용출시킨 후에는 5-10 m<sup>2</sup>/g으로 비교적 큰 값을 가졌다. 이 때 재가열 온도가 높을수록 표면적은 증가하였는데 높은 온도 열처리할수록 상분리가 잘 이루어 점을 반영한 결과라 생각되어졌다. Limb와 Davis[13]는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이성분계에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하면 BO<sub>4</sub>-PO<sub>4</sub>상이 생성되어 상분리가 촉진되고 분리된 상을 용출시킬 때 용출속도가 증가된다고 보고하였다. 이런 점에 비추어 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 비교적 낮은 온도에서 이미 BO<sub>4</sub>-PO<sub>4</sub>상을 이룸으로써 용출을 용이하게 하여 표면적의 증가에 기여한 것으로 여겨진다.

#### 4-2. X-선 회절분석

XRD 분석 결과에서 제조된 유리는 전형적인 비정질 상태이었으며 200°C에서 1차 재가열한 유리에서도 결정성상을 나타내는 어떤 peak도 나타나지 않았다. 2차 재가열된 촉매에서는 뚜렷한 결정성상이 나타났는데 Fig. 2에 나타난 바와 같이 이성분계 유리에서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가 비율에 따라 결정성상이 다르게 나타났다. 즉 P10-450에서는 다른 유리와는 달리 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결정이 성장되지 않고 전혀 새로운 결정구조로 성장되었다. 이러한 현상은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가율이 낮은 영역에서 polyphosphate vanadate chain 혹은 trimetaphosphate vanadate ring이 형성된다는[26] 점에 비추어 P10-450에서는 상분리가 이루어지지 않고 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 사이에 고체 반응이 진행되어 새

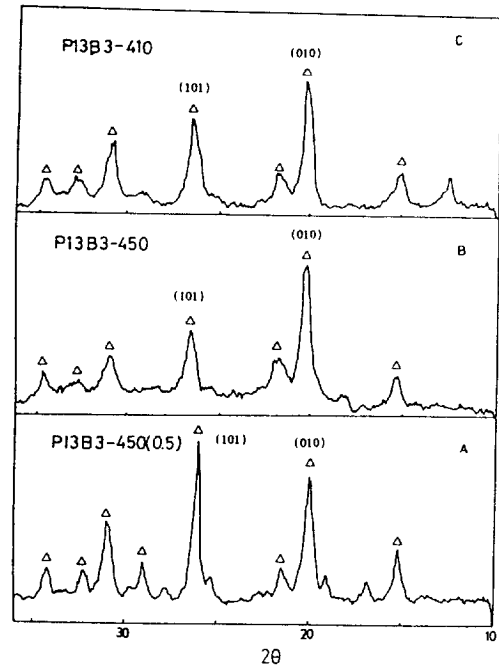


Fig. 3. XRD patterns of P13B-410, P13B3-450, P13B3-450(0.5).

로운 결정구조로 변환 결과로 이해된다. 반면에 P20-450과 P40-450의 경우 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정이 성장되었음을 보여주었다. 삼성분계 유리 역시 2차 재가열후 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결정성상이 나타났다. Fig. 3은 재가열 조건에 관계없이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결정이 성장되었으나 조건에 따라 특별한 결정평면이 선택적으로 성장되었음을 보여주었다. Fig. 3에서 450°C로 재가열된 유리(A)와 410°C로 재가열된 촉매의 (101) 평면과 (010)의 평면의 강도비(intensity ratio)가 유사한 반면 450°C까지 0.5°C/min으로 온도를 프로그래밍하여 재가열한 유리(C)는 410°C에서 가열된 유리보다는 (101) 평면이 크게 나타났다. 이는 재가열 조건에 따라 결정구조상에 preferred orientation이 형성됨을 보여주고 있다.

#### 4-3. 바나듐계 결정질 유리촉매의 기상산화반응

##### 4-3-1. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이성분계 촉매

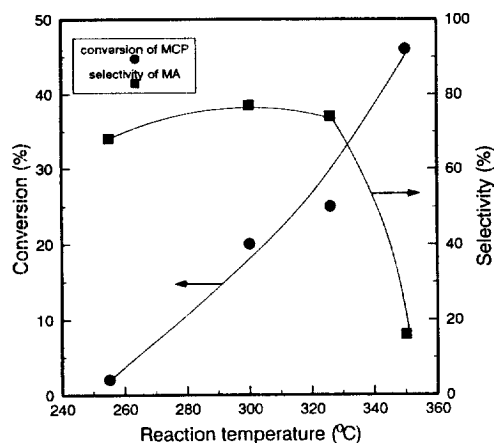
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이성분계 촉매상에서 반응온도 250-400°C 사이에서 메틸사이클로펜탄(MCP), 사이클로펜탄(CP) 및 사이클로펜타다이엔(CPD)을 기상산화반응시킨 결과를 Table 4에 정리하였다.

이성분계 촉매의 반응결과 P10-450의 경우 메틸사이클로펜탄과 사이클로펜탄의 경우 전환율이 20% 미만으로 낮았으며, 불포화탄화수소인 사이클로펜타다이엔의

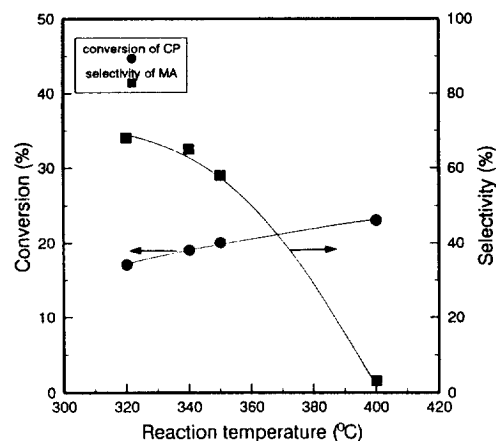
**Table 4. Reaction results of binary glass catalysts with reaction temperature for methylcyclopentane, cyclopentane and cyclopentadiene**

Reaction temperature (°C)	P10-450						P20-450						P40-450					
	MCP		CP		CPD		MCP		CP		CPD		MCP		CP		CPD	
	Cv.	Se.	Cv.	Se.	Cv.	Se.	Cv.	Se.	Cv.	Se.	Cv.	Se.	Cv.	Se.	Cv.	Se.	Cv.	Se.
250	5	12	5	15	10	8	2	5	7	1	25	15	0	0	0	0	5	12
300	9	18	10	18	25	12	3	15	2	15	40	25	1	80	1	0	8	15
350	10	20	12	0	58	25	5	25	3	18	55	38	1	75	2	60	25	25
400	18	22	10	0	88	22	5	28	5	10	65	32	2	74	4	6	51	27
450	22	2	9	0	92	3	5	12	5	0	78	8	3	25	4	5	62	4

Cv.: Conversion of reactant, Se.: Selectivity of maleic anhydride

**Fig. 4. The conversion of MCP and selectivity of MA for P13B3-410 glass catalyst as a function of reaction temperature.**

MCP: methyl cyclopentane, MA: maleic anhydride

**Fig. 5. The conversion of CP and selectivity of MA for P13B3-410 glass catalyst as a function of reaction temperature.**

CP: cyclopentane, MA: maleic anhydride

경우 반응온도 450°C 에서 92%에 이르렀으나 선택도가 3%에 그쳐 수득율(전환율×선택도)은 3% 이하에 머물렀다. 불포화탄화수소인 사이클로펜타다이엔의 전환율이 높은 이유는 촉매의 활성 때문이기 보다는 반응물의 이중결합에 기인한 낮은 활성화에너지 때문으로 보인다.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량의 증가된 P20-450, P40-450 촉매의 경우 전환율이 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 보였다. 촉매의 표면적이 1.11 m<sup>2</sup>/g에서 1.24, 1.46 m<sup>2</sup>/g으로 각각 증가했음에도 불구하고 전환율의 감소된 이유는 V<sup>4+</sup>/V<sup>total</sup>의 비율이 증가하는 결과와 관계지을 수 있는데 촉매의 표면에 환원된 V<sup>4+</sup>의 증가가 전체적인 촉매의 활성점을 감소시켜 전환율이 감소된 것으로 보인다. 그러나 이는 완전산화반응을 억제시켜 선택도를 증가시켰다. 또한 X-선 회절분석의 결과에서 나타난 P20-450 및 P40-450 촉매의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정성장이 선택도의 변화를 가져온 것으로 볼 수 있다. 즉 P10-450 촉매의 경우 용융시 생

성된 polyphosphate vanadate chain 혹은 trimetaphosphate vanadate ring이 형성되어 부분산화반응의 주활성점인 V=O bond가 감소하여 완전산화반응은 증가한 반면 부분산화반응이 억제되어 선택도가 낮아졌으며 P20-450 및 P40-450의 경우는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정이 성장되어 V=O bond 수가 증가되어 부분산화반응이 촉진되어 선택도가 증가했다고 할 수 있다.

#### 4-3-2. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 삼성분계 촉매의 반응

이성분계와 같은 반응물을 사용하여 삼성분계 촉매를 반응시켜 본 결과 삼성분계의 경우 반응결과는 이성분계와 크게 달랐다. 삼성분계의 경우 활성이 크게 증가하였고 무수말레산의 선택도 역시 큰 값을 보여 무수말레산의 수득율이 크게 증가한 것으로 나타났다.

410°C 에서 재가열한 P13B3-410 촉매에 대한 MCP, CP 및 CPD의 반응결과를 Fig. 4-6에 각각 도시하였다. 포화탄화수소인 MCP의 경우 반응온도증가에 따라 전환율이 꾸준히 증가하여 반응온도 350°C 에서 47%까지

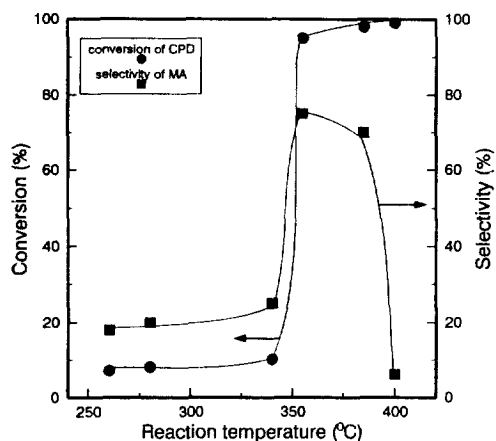


Fig. 6. The conversion of CPD and selectivity of MA for P13B3-410 glass catalyst as a function of reaction temperature.

CPD: cyclopentadiene, MA: maleic anhydride

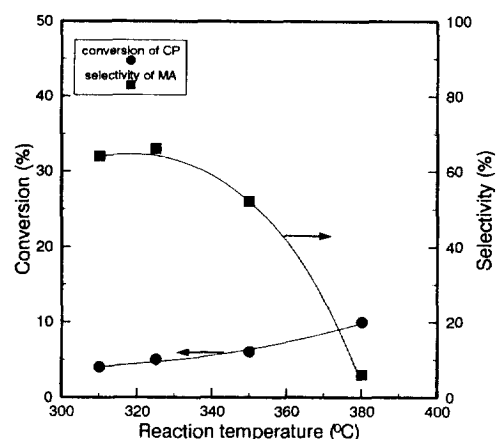


Fig. 8. The conversion of CP and selectivity of MA for P13B3-450 glass catalyst as a function of reaction temperature.

CP: cyclopentane, MA: maleic anhydride

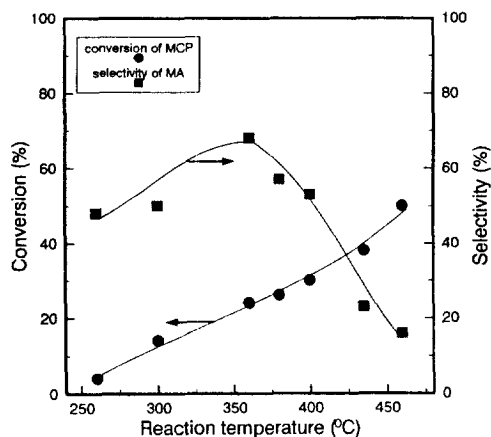


Fig. 7. The conversion of MCP and selectivity of MA for P13B3-450 glass catalyst as a function of reaction temperature.

MCP: methyl cyclopentane, MA: maleic anhydride

증가한 반면 선택도는 반응온도 300°C에서 74%를 최고점으로 그 이후의 반응온도에서는 급격히 감소하는 추세를 보였다. CP의 경우 반응온도 상승에 따른 전환율의 증가추세가 완만하였는데 반응온도 400°C 이상에서도 전환율이 24% 이상 증가하지 않았다. 이에 반하여 불포화탄화수소인 CPD의 경우 반응온도에 따라 전환율이 크게 증가하여 400°C에서 100%에 가까운 전환율을 보였고 352°C에서는 선택도와 전환율이 높아 무수말레산의 수득율이 73%에 이르러 기존의 담지 촉매에서

보다 더 좋은 수득율을 보여주었다. 이처럼  $B_2O_3$ 를 첨가함에 따라 촉매의 활성과 선택도가 증가되는 가장 큰 이유는 이성분계에서와는 달리 재가열시  $BO_4-PO_4$  구조가 먼저 생성되어  $V_2O_5$ 상이 그대로 존재하기 때문으로 보였다. 결과적으로 두 개의 상이 분리되어 산용액이나 수용액에 약한  $BO_4-PO_4$ 상이 쉽게 용출됨으로써 표면적이 넓어지고 이에 따라 활성점이 크게 증대되었으며 비교적 수용액에 강한  $V_2O_5$ 는 용출되지 않아 활성이 있는  $V=O$  밴드가 상대적으로 많아 촉매활성의 증가 및 무수말레산의 선택도 증가에 크게 기여한 것으로 설명할 수 있다. P13B3-410 촉매의 반응에서 선택도는 300-350°C 사이에서 급격히 감소하는 경향을 보여주었다.

재가열 온도를 높여 450°C에서 재가열한 P13B3-450 촉매의 반응결과는 앞서의 410°C에서 재가열한 촉매보다 활성과 선택도면에서 반응온도에 따라 다른 경향을 보였다. Fig. 7에 도시된 MCP의 반응결과는 반응온도 460°C에서 49%까지 전환율이 증가되어 앞서의 P13B3-410 촉매보다 같은 반응온도에서의 전환율이 감소하였다. 선택도에 있어서는 350°C까지 증가후 그 이후 온도에서 감소되어 선택도가 최고가 되는 온도점이 높은 온도범위로 이동되었다. 무수말레산의 최고 수득율은 409°C에서 전환율 33%, 선택도 56%로 수득율은 18%였다. CP의 경우에는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 P13B3-410 촉매와 마찬가지로 전환율이 저조하였는데 반응온도 400°C에서 전환율이 21%에 머물렀으며 무수말레산의 최고 수득율도 320°C에서 10%에 머물렀다. Fig. 9에 도시된 CPD의 반응결과를 보면 선택도에 있어서 앞서의

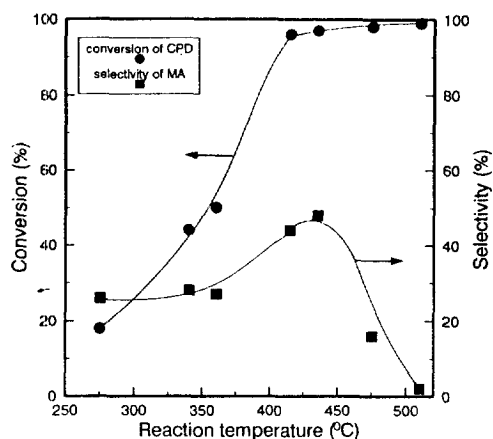


Fig. 9. The conversion of CPD and selectivity of MA for P13B3-450 glass catalyst as a function of reaction temperature.

CPD: cyclopentadiene, MA: maleic anhydride

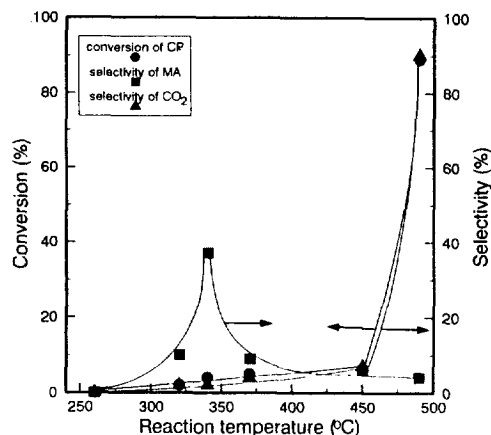


Fig. 11. The conversion of CP and selectivity of MA and CO+CO<sub>2</sub> for P13B3-450(0.5) glass catalyst as a function of reaction temperature.

CP: cyclopentane, MA: maleic anhydride

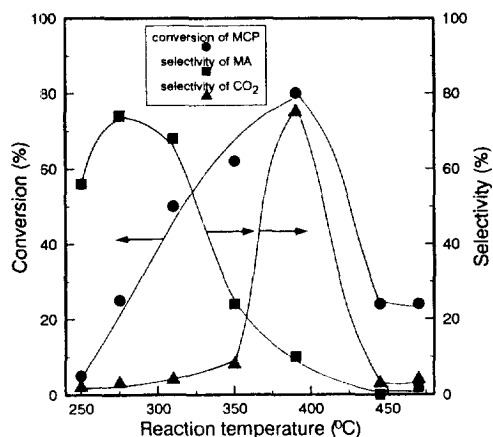


Fig. 10. The conversion of MCP and selectivity of MA and CO+CO<sub>2</sub> for P13B3-450(0.5) glass catalyst as a function of reaction temperature.

MCP: methyl cyclopentane, MA: maleic anhydride

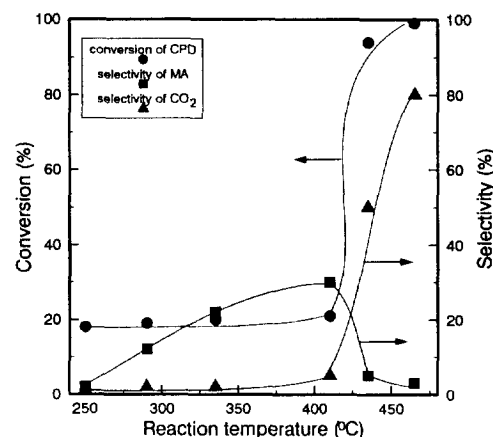


Fig. 12. The conversion of CPD and selectivity of MA and CO+CO<sub>2</sub> for P13B3-450(0.5) glass catalyst as a function of reaction temperature.

CPD: cyclopentadiene, MA: maleic anhydride

P13B3-T410 촉매보다 전반적으로 감소하였다. 반응온도 453°C 에서 전환율 99%, 선택도 49%로 48.3%의 무수말레산 수득율을 얻을 수 있었다.

선택도의 변화를 살펴보면 MCP, CP의 경우 350°C 부근에서 서서히 감소하고 CPD의 경우에 450°C 이후에 감소하는 경향을 보여 선택도의 변화 시작 온도가 410°C 에서 열처리된 촉매보다 상승하였다. 이는 P13B3-450의 촉매의 결정상이 더욱 안정되어 이에 따라 고온에서 보다 안정된 반응이 이루어진 결과로 보인다.

촉매의 결정상의 변화를 주기 위하여 온도를 프로그램하여 450°C 까지 승온속도 0.5°C/min으로 재가열한 촉매가 P13B3-450(0.5)이다. 이 촉매에서는 반응온도에 따라 전환율과 선택도가 급격히 변하는 전이현상이 400°C 를 전후로 뚜렷하게 나타났다. Fig. 10에서 나타난 바와 같이 MCP를 반응물로 사용하였을 때 반응온도에 따라 전환율이 증가하다가 430°C 에서 갑자기 감소하는 현상을 보였다. 즉, 400°C 에서 전환율이 90% 이상 상승하였다가 430°C 를 기점으로 다시 10% 이하로 감소한 것이다. 무수말레산 선택도는 260°C 를 최고점으로 하여



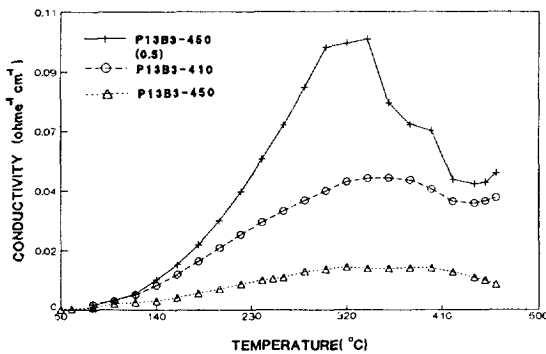


Fig. 13. Electrical conductivities of  $V_2O_5-P_2O_5-B_2O_3$  glass catalysts as a function of temperature.

계속 감소하는 추세를 보였다. Fig. 11의 CP의 반응결과에서도 460°C를 전후로 전환율이 5%에서 80% 이상으로 급격한 상승을 보였다. 무수말레산의 선택도는 저조하여 340°C에서 35%를 최고점으로 계속 감소하였다. CPD의 반응결과에서는 Fig. 12와 같이 410-430°C에서 전환율은 15%에서 90%로 상승하였고 선택도는 25%에서 5%로 감소하는 뚜렷한 전이현상을 보여주었다. 특히 450°C 이상의 고온에서는 전환율은 높으나 생성물이 CO와 CO<sub>2</sub>로서 완전산화반응이 일어남을 알 수 있었다. 이처럼 P13B3-450(0.5) 촉매에서 뚜렷한 전이현상을 보이는 것은 결정의 불안정성에 기인한다고 추정되어 이를 확인하고자 온도에 따른 직류전기전도도를 측정하여 Fig. 13에 도시하였다. 여기에 나타난 특징적인 현상은 두 가지로 대별된다. 첫째 열처리 조건을 달리한 각 촉매는 320-340°C까지 전기전도도가 증가하다가 감소하는데 이는 전기적 반도체의 특징적인 전기전도도 곡선으로서 촉매가 전기적 반도체임을 알 수 있다. 이때 변화율은 P13B3-450(0.5), P13B3-410, P13B3-450순으로 감소하며 이는 결정의 불안정성 순서로 볼 수 있다. 둘째는 410°C 부근에서 P13B3-450(0.5) 촉매와 P13B3-410 촉매의 전기전도도가 다시 증가하는 현상이다. 이러한 현상은 상온으로 반복하였다가 다시 측정하여도 같은 결과를 나타내는데 이는 330°C와 410°C에서 촉매의 전자적 구조의 변화 혹은 가역적 상변화가 일어남을 시사한다. 결과적으로 온도에 따른 결정성의 변화는 반응에 영향을 미쳐 전 촉매에서 나타나는 330°C 부근에서 선택도의 변화와 P13B3-450(0.5) 촉매에서 나타나는 410°C 부근에서의 전이현상이 일어났다고 보아진다. 결국 결정상의 불안정성은 전자의 이동을 변화시키며 이는 전자의 이동경로에 장애요인이 발생되어 나타난 결과로 볼 수 있다. 따라서 결정상이 불안정하면 각 격자는 심하게 진동하게 되며 불안정도에 따라 결정의 형태가 변

화되고 결국 electron hopping 혹은 polaron hopping에 따른 전자의 이동에 심한 계혼란(hysteresis)이 일어나게 된 것으로 추론할 수 있다. 이러한 결정형태의 전이는 촉매에 있어 활성점의 변화를 의미하고 전자 이동경로의 변화는 촉매표면에서 반응물과 활성점 사이의 전자의 이동에 영향을 주게 되어 반응결과에서 전이현상이 나타났다고 설명되어 진다.

## 5. 결 론

바나듐계 이성분계 결정질 유리를 촉매로 사용하기 위하여 특성 및 반응실험을 수행하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 급냉된 모유리는 무정형이며 200°C로 1차 재가열한 후에는 결정성장이 관찰되지 않았으며 2차 재가열을 450°C에서 시행한 후에 뚜렷한 결정이 성장되었고, 결정은 분상을 이루어 1% HCl로 에칭하였을 때 화학적 저항이 약한 상이 쉽게 용출되어 다공성이 된다.

(2)  $V_2O_5-P_2O_5$  이성분계 촉매의 경우  $P_2O_5$ 의 첨가량이 증가할수록  $V^{4+}$ 의 비율이 증가하였으며 이에 따라 전환율은 감소한 반면 선택도는 증가하였다.

(3)  $V_2O_5-P_2O_5-B_2O_3$  삼성분계 촉매에서 C<sub>5</sub> 유분 부분산화반응에 대한 촉매활성이 우수하였고 선택도가 높아 MCP의 경우 18%(409°C), CP의 경우 10%(320°C), CPD의 경우 48.3%(453°C)의 무수말레산의 수득율을 보였다.

(4)  $V_2O_5-P_2O_5-B_2O_3$  결정질 유리의 경우 400-450°C 사이에서 전환율이 급격히 상승하고 선택도가 저하되는 전이현상을 보였다. 이는 직류전기전도도 측정결과에 비추어 보면 400-450°C 부근에서 가역적인 상변화가 일어나며 전도도가 급격히 감소하는데 이는  $V_2O_5$ 의 결정상의 불안정성에 기인하는 결과로 볼 수 있다.

## 감 사

본 연구는 촉매기술연구센터의 연구지원에 의하여 이루어진 연구의 일부이며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Jun, K. W., Chang, Y. K., Jung, S. J. and Lee, K. W.: *KJChE*, **3**(2), 135(1986).
2. 이인화, 태범석, 홍석인: *화학공학*, **26**, 6(1988).
3. Honicke, D.: *Appl. Catal.*, **2**, 177(1982).
4. Weiss, J. M. and Down, C. R.: U.S. Patents, 1318 631-1318633.

5. Laporte : U.K. Patent 1,205,111(1968).
6. Princeton Chemical Research Inc.: U.S. Patent, 1, 205,111(1968).
7. Standard Oil(Ohio) : U.S. Patent, 2,954,385(1983).
8. Conover, C.(Monsanto Co.) : U.S. Patent, 2079490 (1937).
9. Nagemeguri, N. and Matsumoto, M.: Japanese Patent, 5710665(1957).
10. Yamamotoh, A.: *Sekita Gakkai Shi*, **15**(11), 932 (1972).
11. Fujiki, T.: Japanese Patent, 7440207.
12. Ikawa, T.: Japanese Patent, 7429165.
13. Limb, Y. and Davis, R.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 402 (1979).
14. Denton, E. P. and Rawson, H.: *Nature*, **173**, 1030 (1954).
15. Baynton, P. L., Rawson, H. and Stanworth, J. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 227(1957).
16. Munakata, M.: *Solid St. Electron.*, **1**, 159(1960).
17. Mcmillan, P. W.: *Advances in Glass Technology*, vol. 1, Plenum Press, New York(1962).
18. Tray, H. J. and Stevels, J. M.: *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 243(1963).
19. Mackenzie, J. D.: "Modern Aspects of the Vitreous State", Butterworth, London(1960).
20. Hansen, K. W.: *J. Electrochem. Soc.*, **12**, 994(1965).
21. Linsley, G. S., Owen, A. E. and Hayatte, F. M.: *J. Non-Cryst. Solids*, **4**, 208(1960).
22. Alder, D.: "Amorphous Semiconductors", CRC Press, Cleveland(1971).
23. Allersma, T., Hakim, R., Kennedy, T. N. and Mackenzie, J. D.: *J. Chem. Phys.*, **46**(1), 154(1966).
24. Allersma, T. and Mackenzie, J. D.: *J. Chem. Phys.*, **47**(4), 1406(1967).
25. Mars, P. and Van Krevelen, D.W.: *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, **3**, 41(1954).
26. 김병호 : "결정화 유리", 민음사(1984).