

시클로펜텐과 1-펜텐의 불균일 촉매 산화반응

양 현 수 · 김 영 호

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
(1996년 4월 6일 접수, 1996년 7월 30일 채택)

Heterogeneously Catalyzed Oxidations of Cyclopentene and of 1-Pentene

Hyun S. Yang and Young H. Kim

Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry, College of Eng., Chungnam Nat'l Univ., Taejeon 305-764, Korea
(Received April 6, 1996, Accepted July 30, 1996)

요 약 : V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매상에서 고정층 적분식 반응기를 사용하여 공기로 1-펜텐과 시클로펜텐의 산화반응을 연구하였다. 고전환율에서 두 반응물들로부터 얻은 단일의 중요한 유기생성물은 무수말레인산이었고 동시에 소량의 무수프탈산을 얻었다. 한편, 1-펜텐 반응물로부터는 소량의 무수시트라콘산을 추가로 얻었다. 저전환율에서는 전체적으로 30개의 유기 산화 생성물들을 확인했으며, 그들중 일부는 위에 언급된 3개의 무수물을 형성하기 위한 반응 중간체들이었다. 전환율에 따른 유기 생성물들의 선택성을 근거로하여 무수말레인산, 무수프탈산 및 무수시트라콘산의 형성을 위한 반응경로를 제안했다. 한편, 310°C에서 공간속도의 감소에 따라 전환율과 무수말레인산의 선택성은 증가하였고, 무수말레인산의 최고선택성은 약 100%의 전환율에서 얻었다. $2 \cdot 10^4 \text{h}^{-1}$ 의 일정한 공간속도에서 온도(300°C~420°C)증가에 따라 전환율은 증가한 반면, 무수말레인산으로의 선택성은 시클로펜텐 산화반응의 경우 370°C에서 약 39%의 최고값과 1-펜텐 산화반응의 경우 400°C에서 약 30%의 최고값을 얻었다.

Abstract: Oxidations of cyclopentene and of 1-pentene with air have been studied on a V/Mo/P/Al/Ti-mixed oxide catalyst in a fixed bed integral reactor. At high levels of conversion maleic anhydride was in each case produced as the major organic product, along with minor amounts of phthalic anhydride and, only starting from 1-pentene, also of citraconic anhydride. At lower levels of conversion a total of 30 organic products have been identified, some of which may be intermediates on the way from the substrates to the three anhydrides mentioned above. Based on the dependence of selectivities of the organic products on conversion, reaction schemes for the formation of maleic anhydride, phthalic anhydride and citraconic anhydride have been proposed. Oxidation at 310°C led to increasing conversions and selectivities for maleic anhydride with decreasing space velocities. The highest selectivities for maleic anhydride were obtained at conversion of ca. 100%. Oxidation at a constant space velocity of $2 \cdot 10^4 \text{h}^{-1}$ led to increasing conversions with increasing temperatures in the range of 300~420°C, while the selectivity for maleic anhydride passed through a maximum value of ca. 39% at 370°C in the oxidation of cyclopentene and a maximum value of ca. 30% at 400°C in the oxidation of 1-pentene.

1. 서 론

나프타의 수증기 분해시 생성되는 C_5 -유분은 일반

적으로 선형, 분지형 그리고 고리형 탄화수소 골격을 가진 다수의 화합물로 구성되어 있으며, 이 C_5 -유분 내에는 기능화하기 쉬운 물질인 모노올레핀 및 디올

레핀 화합물을 55~65% 함유하고 있으므로 고부가가치의 화합물로 전환할 수 있는 잠재적인 원료이다 [1]. 그러나 C₅-유분의 화학적 활용은 폴리머 제조에 이용되는 이소프렌 그리고 그 이외의 용도로 이용되는 메틸부텐 및 시클로펜타디엔(이하 CPD로 표기)으로 크게 제한되어 있으며, 남아있는 C₅-올레핀은 아직 까지 유효하게 활용되지 않고 있다[2, 3]. 그 이유는 C₅-유분내 화합물들 각각의 물리적 성질이 매우 유사하여 각 성분으로의 분리가 어려울 뿐만 아니라 각 성분으로 분리하는 방식이 매우 비경제적이기 때문이다. 따라서 C₅-유분을 각성분별로 분리하지 않고 C₅-유분내에 함유된 올레핀 모두를 활용할 수 있는 공정을 개발하는 것이 의미가 있다. Böckler 등 [4]은 C₅-유분에 함유된 acyclic 분지를 가진 모노올레핀 및 디올레핀 화합물의 화학적 활용을 위한 공정을 개발했다. 이 공정에 의하면 먼저 전체 C₅-유분을 선택적으로 수소화 반응시켜 유분중의 디올레핀인 이소프렌, 피퍼릴렌(piperylene) 및 CPD를 모노올레핀으로 전환시킨후, 계속적으로 산성 촉매위에서 수소화된 C₅-유분들과 메탄올과의 접촉반응을 행한다. 그 결과로 메탄올과 acyclic 분지를 가진 메틸부텐만이 선택적으로 반응하여 methyl-tertiary-butyl-ether (MTBE)에 상응하는 antiknock 제인 tertiary-amyl-methyl-ether(TAME)를 생성한다. 최근에 TAME를 제조하는 공정으로부터 TAME 분리후 남아있는 C₅-raffinate에 함유된 올레핀 화합물들의 활용방안이 Griesbaum 등[5]에 의해 제안되었다. 여기서 C₅-raffinate에 함유된 올레핀 화합물들은 약 54% 정도를 차지하며, 그 성분은 전형적으로 시클로펜텐(이하 CP로 표기), 1-펜텐(이하 1P로 표기) 및 2-펜텐(이하 2P로 표기)으로 구성된다. 이 개념에 의하면 C₅-올레핀 화합물들은 추출종류에 의해 C₅-포화 탄화수소들과 분리한 후 무수말레인산(이하 MA로 표기) 및 무수프탈산(이하 PA로 표기) 혼합물을 얻기 위하여 연속적으로 산화반응시킨다.

한편, 상업적인 MA의 제조공정은 초기에 벤젠을 주원료로 사용하였으나 경제적·환경적인 측면에서 원료의 다변화를 위하여 노력한 결과, 현재에는 C₄ 화합물(butane, butenes)을 주원료로 사용하고 있다. 또한 C₅ 화합물을 원료로 하여 MA를 제조하고자 하는 연구는 현재까지 활발히 진행되어 오고 있으며 집중적으로 연구되고 있는 C₅ 화합물은 주로 n-pentane, 1,3-pentadiene, CPD 등이었다. 그 이유는 위

성분들이 나프타 수증기 분해공정으로부터 얻어진 C₅-유분내 함유량이 높은 화합물들이고, 특히 n-pentane의 경우에는 천연가스로부터도 얻을 수 있는 부산물이기 때문이다. 그러므로 아직까지 본 연구에서 목적으로 하는 반응물인 CP, 1P 및 2P의 부분 산화반응에 관한 연구는 일부만이 보고되어 있을 뿐이다 [6-9]. 부분 산화반응을 위한 촉매는 주로 vanadium 제촉매로서 V/Mo와 V/P의 이성분계 그리고 V/Mo/P 등의 삼성분계 촉매가 적절한 담체에 담지되어 사용되는데, 본 연구에서는 γ -Al₂O₃/TiO₂(anatase) 담체에 담지된 V/Mo/P 혼합 산화물 촉매(이하 V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매로 표기)를 사용하였다. 이때 V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매는 2,3-dichloro-1,3-butadiene 및 chloroprene으로부터 각각 dichloromaleic anhydride 및 chloromaleic anhydride로의 산화반응을 위하여 연구된 다양한 촉매들 중에 가장 우수한 촉매였다[10].

본 연구에서는 1P, 2P 및 CP 혼합물을 동시에 이용하는 데 의미가 있기 때문에 각각의 화합물로부터 MA로의 최고 선택성을 나타내는 반응조건이 동시에 만족되어야 한다. 따라서 먼저 V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매상에서 공간속도 및 반응온도를 변수로 하여 1P(대표적인 acyclic pentene)와 CP의 산화반응을 행하고, MA로의 최고 선택성을 갖는 최적의 반응조건을 제시하고자 하였다. 더 나아가 전환율에 따른 유기 생성물들의 선택성을 근거로하여 부산물인 MA, 부산물인 PA 및 그 이외의 다른 주요 부산물의 형성을 위한 반응경로를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매는 Hönicke 등 [10]에 의해 보고된 방법을 따라 다음과 같이 제조하였다.

2.1.1. Ammoniumphosphomolybdate의 제조

2ℓ 비이커에 1,600ml의 증류수를 넣고 50℃로 유지한 후, 65%-HNO₃ 용액 140ml를 가하여 pH=1인 용액을 만들었다. 그때 ammoniummolybdate [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] 145.5g을 첨가하고 교반해주며 용해시켰다. 그 용액으로 50ml의 증류수와 conc.-H₃PO₄ 10g을 혼합하여 만든 인산용액을 매우 서서히

첨가한 다음 생성된 슬러리 상태의 용액을 2시간 동안 계속적으로 교반시켰다. 그후 침전물들을 여과하고 120°C에서 4시간 동안 건조시켜 노란색 분말의 ammoniumphosphomolybdate[(NH₄)₃P(Mo₃O₁₀)₄] 116.8g을 얻었다.

2. 1. 2. V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매의 제조

1ℓ 비이커에 증류수 156.3ml를 넣고 70°C로 가열 및 교반해주며 vanadium pentoxide(V₂O₅) 분말 18.75g을 현탁시켰다. 그때 oxalic acid(C₂H₂O₄·2H₂O) 분말 41.25g을 발생가스의 비산을 막기 위하여 매우 서서히 첨가하였다. V₂O₅ 화합물은 첨가된 oxalic acid에 의해 환원되며 물에 완전히 용해되었고 그 용액은 검푸른 색을 나타냈다. 그 용액으로 ammoniumphosphomolybdate 41.73g, TiO₂(anatase) 분말 108.60g, 그리고 γ-Al₂O₃ 분말 26.88g을 차례로 첨가하였다. 그리고 연속적으로 점성이 있는 물질이 될때 까지 격렬한 교반에 의해 물을 증발시켰다. 이 점성이 있는 물질을 유리판 위로 옮긴 후 170°C에서 24시간 동안 건조시키고 여기서 얻어진 물질을 분쇄시킨 다음 직경 1.0~1.5mm 크기의 입자만을 분리하였다. 마지막으로 이 크기의 입자들을 air를 흘려주며 400°C에서 17시간 동안 소성시켜 V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매를 제조했다.

2. 2. 촉매의 특성분석

V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매의 특성 분석 결과를 Table 1에 나타냈다. 촉매 제조시 출발 원료들의 배합비에 따라 담체들(Al/Ti-산화물)에 대한 촉매의 활성 성분들(V/Mo/P-성분)의 무게비는 (1)식에 의해 27.2%로 계산되었다. 여기서 활성종들인 V:Mo:P 사이의 원자비는 41.6:53.9:4.5였고, 두 담체들인 TiO₂:γ-Al₂O₃의 무게비는 80:20이었다.

$$\frac{M_V + M_{Mo} + M_P}{M_{TiO_2} + M_{\gamma-Al_2O_3}} \cdot 100\% = 27.2\% \quad (1)$$

여기서 M_V, M_{Mo} 및 M_P = 각각 V, Mo, P 원자 성분의 무게

M_{TiO₂} 및 M_{γ-Al₂O₃} = 각각 TiO₂ 및 γ-Al₂O₃ 산화물의 무게

촉매의 비표면적은 Strohlein Instruments, Area-meter II BET 표면적 측정장치로 측정하였으며, 그

Table 1. Characteristic Data of the V/Mo/P/Al/Ti-mixed Oxide Catalyst

atomic ratios of elements of active components	41.6 V
	53.9 Mo
	4.5 P
mass ratio of support materials	80.0 TiO ₂
	20.0 γ-Al ₂ O ₃
specific surface area (BET)	17.87m ² /g
specific pore volume	0.23cm ³ /g
mean pore diameter	0.21μm
bulk density	1.20g/cm ³

결과 비표면적은 17.87m²/g 이었다. 촉매의 porosity는 Micromeritics, Autopore II 9220 Hg-Porosimeter에 의해 측정하였다. 그 결과 기공부피는 0.23cm³/g 이었고, 기공은 주로 0.15μm와 0.30μm 사이의 범위에서 관찰되었으며, 평균기공지름은 0.21μm였다. 그리고 촉매의 겉보기 밀도는 1.20g/cm³ 이었다.

2. 3. 실험 장치 및 방법

CP와 1P의 산화반응 연구를 위하여 사용된 반응 장치를 Fig. 1에 나타냈다. 반응물은 먼저 일정한 온도(CP를 위하여: -12°C, 1P를 위하여: -20°C)로 유지되고 있는 포화기로 첨가하였다. 그후 반응기로 일정량의 반응물을 공급해 주기 위하여 일정량의 질소를 건조관 및 포화기를 지나 예열기로 도입하였다. 한편, 산화반응에 사용될 공기는 두개의 건조관을 거쳐 예열기로 도입하였다. 예열기에서 질소에 의해 공급된 반응물과 공기는 혼합 및 예열된 후 먼저 완전 산화반응 촉매가 충전된 완전 산화 반응기로 들어간다. 반응후 생성물은 0°C에서 유지되고 있는 냉각관 및 여과기를 지나 infrared photometer를 통과하도록 한다. 여기서 CO₂의 양은 연속하여 정량적으로 분석된다. Infrared photometer 분석에 의해 얻어진 자료를 기초로 원하는 반응물의 조성은 질소의 유량을 제어하는 방법에 의해 조절한다. 반응물이 원하는 농도에 도달했을때, 예열기로부터 나오는 반응물들을 V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매가 충전된 선택적 산화 반응기를 통과하도록 한다. 이때 선택적 산화 반응기는 그 dimension이 2cm×33cm인 관형 반응기이다. 반응물과 유기 생성물들의 분석을 위하여 미량의 반응물과 생성물은 교대로 on-line으로 연결된

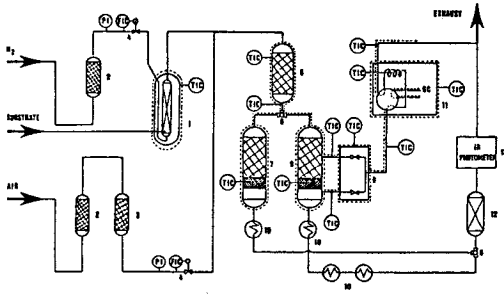


Fig. 1. Schematic diagram for the selective oxidations. 1: saturator, 2: drying tube(bluegel), 3: drying tube(P₂O₅), 4: mass flow controller, 5: preheater, 6: three way cock, 7: reactor for total oxidation, 8: reactor for selective oxidation, 9: aluminum block heater, 10: cooling traps, 11: gas chromatograph equipped with FID dector, 12: filter, 13: infrared photometer.

gas chromatograph(이하 GC로 표기)로 도입된다. 그리고 반응기로부터 배출되는 생성물의 대부분은 각각 0°C, -40°C 및 -78°C로 유지되는 일련의 냉각관들을 통과시켜 미전환된 반응물, 물 및 유기 산화 생성물들을 포함한 다음 여과기를 통과하여 infrared photometer로 유입된다. 여기서 CO 및 CO₂의 양이 연속하여 정량적으로 분석된다.

사용된 GC는 불꽃 이온화 검출기가 장착된 HP 5890A GC였고, column은 CP-Sil-5로 coating된 25m×150μm fused silica capillary column 이었다. 운반기체로는 질소를 사용하였으며, 운반기체의 유속은 0.3ml/min로 하였다. 유기 생성물들의 분리를 위한 GC의 oven 온도 조건은 30°C에서 10분간 유지한 후 90°C까지 6°C/min의 속도로 승온시킨 다음 200°C까지 10°C/min로 승온시켰다. 그 후 200°C에서 20분간 유지하였다.

응축관에서 포집된 유기 산화 생성물들은 GC 및 GC/MS 방법에 의해 분석하였다. GC/MS 분석은 HP 5985B 기종을 사용했으며, 5% phenyl-methyl-silicon이 coating된 50m×200μm fused silica capillary column을 사용하였다. GC/MS 분석을 위한 oven 온도 조건은 30°C에서 10분간 유지한 후 90°C까지 6°C/min의 속도로 승온시키고 그후 계속적으로 250°C까지 10°C/min의 속도로 승온시켰다.

반응후 반응물의 전환율은 (2)식과 같이 구하였다.

$$U = \frac{A_f - A_i}{A_f} \cdot 100(\%) \quad (2)$$

여기서 A_f와 A_i는 각각 반응전과 후의 on-line GC 분석에 의해 얻어진 반응물의 피크 면적들이다.

CO 및 CO₂를 위한 선택성인 S_{CO} 및 S_{CO₂}는 infrared photometer에 의해 측정된 CO 및 CO₂의 부피 조성인 Y_{CO} 및 Y_{CO₂}를 사용하여 (3)식에 의해 구하였다.

$$S_{CO_x} = \frac{Y_{CO_x}}{C_i \cdot Y_{HC}} \cdot U_i \cdot 100(\%) \quad (3)$$

이 식에서 C_i는 사용된 반응물의 탄소원자수이고 Y_{HC}는 공급된 가스들 중의 반응물 농도이며, U_i은 U/100의 값이다.

모든 유기 산화 생성물들의 총 선택성인 S_{org}는 (4)식에 의해 구하였다.

$$S_{org} = 100\% - (S_{CO} + S_{CO_2}) \quad (4)$$

유기 산화 생성물 각각의 선택성 S_i는 유기 산화 생성물들의 총 선택성과 i 성분의 몰비인 X_i와의 곱에 의해 (5)식에 의해 구하였다.

$$S_i = S_{org} \cdot X_i \quad (5)$$

몰비 X_i는 (6)식에 의해 구하였다.

$$X_i = \frac{A_i \cdot f_i}{\sum A_j \cdot f_j} \quad (6)$$

여기서 A_i와 A_j는 GC분석 결과로부터 각각 i와 j 성분들의 피크 면적이고, f_i와 f_j는 각각 i와 j 성분의 보정인자이다. 이 보정인자는 Ackman에 의해 제안된 방법을 사용하여 결정하였다[11, 12].

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응 생성물의 분석

CP와 1P의 산화반응은 3ml의 촉매를 사용하고 0.4vol.%의 일정한 반응물 농도에서 수행했다. 반응 결과는 각 반응조건에서 반응이 정상상태에 충분히 도달한 이후(6시간)에 3번 이상 측정하여 구하였고, 반응온도와 공간속도를 변수로하여 전환율과 생성물들의 선택성에 미치는 효과를 연구했다.

CP와 1P의 산화반응으로부터 얻어진 유기 산화

Table 2. Identification of Organic Products from Oxidations of Cyclopentene (CP) and 1-Pentene (1P); OL : Detected by on-line GC Analyses, CT : Detected in the Cooling Traps

Peak No.	Substance	Retention Time, min	GC/MS, m/e (Relative Intensity)				Detection	
			29	30	28	14	CP	1P
1	formaldehyde	2.91	29 (100.0)	30 (41.6)	28 (33.4)	14 (5.7)	-	OL
2	propene	3.25	41 (100.0)	42 (76.8)	28 (76.0)	39 (45.3)	-	OL
3	acetaldehyde	4.12	29 (100.0)	15 (23.9)	44 (18.7)	43 (15.1)	OL	OL
4	acrolein	6.30	56 (100.0)	27 (94.1)	26 (73.2)	55 (66.0)	OL	OL
5	acetone	6.73	43 (100.0)	27 (23.2)	28 (16.1)	58 (15.5)	-	OL
6	furan	7.73	68 (100.0)	39 (70.6)	38 (18.2)	29 (15.9)	OL	-
7	trans-2-pentene	8.36	55 (100.0)	39 (41.0)	70 (38.0)	42 (29.0)	-	OL
8	cis-2-pentene	8.83	55 (100.0)	70 (39.0)	39 (32.0)	42 (29.0)	-	OL
9	cyclopentadiene	10.36	66 (100.0)	65 (64.7)	39 (49.9)	40 (41.3)	OL	-
10	acetic acid	14.37	43 (100.0)	45 (85.1)	60 (33.8)	29 (21.7)	OL	OL
11	benzene	18.09	78 (100.0)	38 (56.2)	50 (53.9)	51 (35.5)	OL	OL
12	2-pentanone	19.06	43 (100.0)	27 (40.6)	39 (23.6)	86 (22.1)	-	OL
13	3-pentanone	19.63	57 (100.0)	29 (99.5)	27 (37.2)	86 (17.3)	-	OL
14	acrylic acid	21.86	72 (100.0)	55 (50.9)	45 (48.5)	27 (15.1)	CT	OL
15	3-penten-2-one	21.96	84 (100.0)	69 (46.4)	41 (46.4)	29 (28.3)	OL	OL
16	cyclopentanone	23.62	55 (100.0)	28 (86.4)	41 (44.9)	27 (41.5)	OL	-
17	maleic anhydride	24.60	54 (100.0)	26 (78.8)	98 (17.2)	25 (12.7)	OL	OL
18	cyclopenten-3-one	25.10	53 (100.0)	27 (72.5)	82 (59.4)	39 (45.4)	OL	OL
19	cyclopenten-3,5-dione	25.86	96 (100.0)	42 (89.0)	68 (62.5)	54 (45.6)	OL	OL
20	5-methylen-2-furanone	26.57	96 (100.0)	42 (90.9)	54 (55.6)	68 (49.6)	OL	OL
21	citraconic anhydride	27.77	39 (100.0)	68 (78.8)	40 (66.3)	53 (6.6)	-	OL
22	-pyrone	29.05	39 (100.0)	68 (83.9)	96 (56.4)	38 (28.5)	OL	OL
23	benzaldehyde	29.20	77 (100.0)	106 (83.6)	105 (81.4)	51 (45.4)	OL	-
24	indenone	35.32	130 (100.0)	102 (85.9)	76 (21.9)	51 (21.3)	OL	OL
25	indan-1-one	38.16	132 (100.0)	104 (84.1)	103 (54.0)	78 (50.8)	OL	OL
26	phthalic anhydride	38.77	104 (100.0)	76 (84.4)	50 (48.4)	148 (29.4)	OL	OL
27	3-methyl-phthalic anhydride	41.67	118 (100.0)	90 (92.5)	162 (87.2)	89 (81.1)	-	CT
28	tricyclic anhydride(endo)*	43.26	66 (100.0)	91 (49.3)	39 (16.0)	65 (15.9)	OL	-
29	cumarine	44.84	118 (100.0)	90 (39.5)	89 (37.9)	146 (32.9)	OL	CT
30	9-fluorenone	47.71	180 (100.0)	152 (49.5)	63 (21.5)	76 (16.5)	OL	CT

* bicyclo(2,2,1) hept-5-en-2,3-dicarboxic anhydride

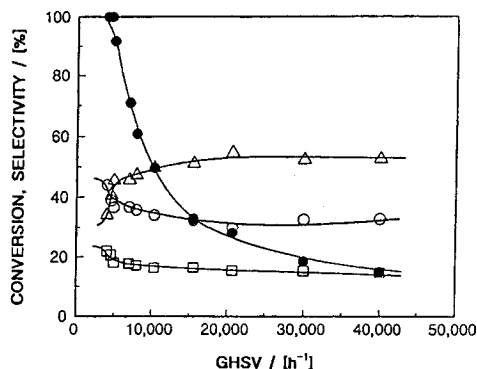


Fig. 2. Oxidation of cyclopentene at 310°C: Conversion of cyclopentene (●) and selectivities of CO (□), CO₂ (○) and the sum of organic products (△) as a function of GHSV(gas hourly space velocity).

생성물들은 먼저 GC/MS 분석을 행하고 그 결과로 얻어진 질량 분석 자료를 기초로 하여 각 화합물들을 직접 주입시킴으로써 그들의 GC retention time을 확인하는 방법에 의해 특성화되었다. 이 방법에 의해 규명된 모든 화합물들을 Table 2에 나타내었다. 그리고 Table 2에서 생성물들은 retention time의 증가에 의해 순서를 나타냈다. 99% 이상의 고전환율에서는 on-line GC 분석에 의해 증명된 바와 같이 단지 몇 개의 유기 생성물들만이 관찰되었다. CP 및 1P의 산화반응 모두 중요한 첫번째 생성물은 MA(peak No. 17) 였고, 두 반응물 모두에서 생성된 두번째 생성물은 PA(peak No. 26) 였다. 그러나 PA는 1P를 출발물질로 했을때 CP를 출발물질로 했을때와 비교하여 낮은 비율로 얻어졌다. 그리고 1P의 산화반응에서는 무수시트라콘산(이하 CA로 표기, peak No. 21)의 생성이 추가로 관찰되었다.

저전환율에서는 상당히 많은 수의 생성물들이 얻어졌는데, 그 화합물들의 정확한 분석을 위하여 냉각 포집관에 의해 포집된 물질들을 GC- 및 GC/MS-방법에 의해 검출했다. 이 결과들에 의하면, 특히 1P의 산화반응으로부터 얻어진 생성물들의 수가 CP의 산화반응에서 얻어진 것보다 많다는 것을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 이 생성물들은 출발물질에 무관하게 다음과 같은 세 가지 형태로 크게 분류할 수 있었다.

a) 원래의 반응물 구조인 C₅-골격의 절단에 의해

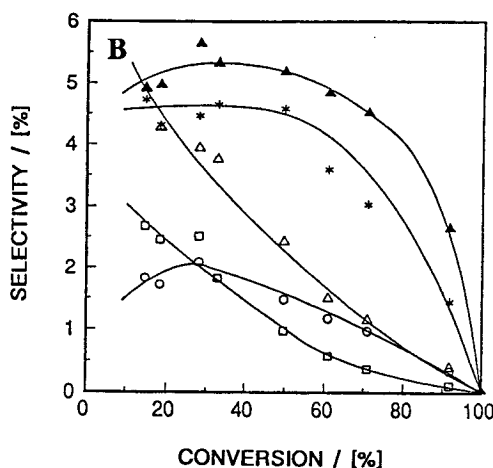
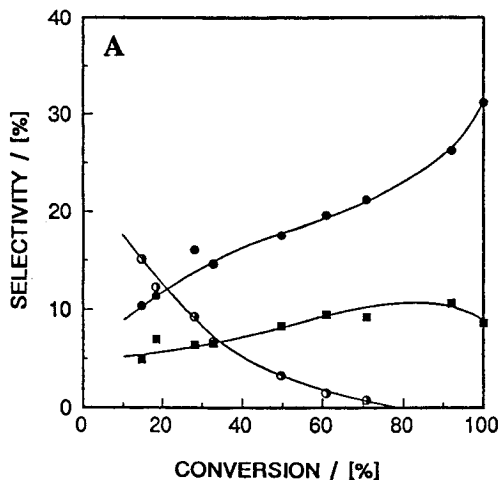


Fig. 3. Oxidation of cyclopentene at 310°C: Selectivities for selected organic products vs. conversion of cyclopentene. maleic anhydride (●), phthalic anhydride (■), cyclopentadiene (○), α -pyrone (▲), cyclopenten-3-one (△), cyclopenten-3,5-dione (*), indenone (○), and indan-1-one (□).

생성된 C₁~C₃-생성물 : 이들은 목적으로 하는 물질인 MA 및 PA으로 전환할 수 없는 물질.

b) MA 형성을 위한 전구체라 할 수 있는 acyclic 및 monocyclic 구조를 가진 C₄~C₅-생성물.

c) PA 형성을 위한 전구체라 할 수 있는 bicyclic 구조를 가진 산화 생성물.

3. 2. 시클로펜텐의 산화반응

3. 2. 1. 공간속도의 영향

310 °C의 일정한 반응온도에서 4,500h⁻¹로부터 40,000h⁻¹까지 공간속도를 변화시키며, CP의 전환율과 생성물의 선택성에 미치는 영향을 관찰하였다. Fig. 2에 의하면 CP는 4,500h⁻¹에서 100% 전환되고 공간속도 증가에 따라 전환율은 점점 감소하였으며 40,000h⁻¹에서는 14.8%의 전환율을 나타냈다. CO 및 CO₂로의 선택성은 20,000h⁻¹까지 공간속도 증가에 따라 감소하다가 그 이상의 공간속도에서는 거의 일정하게 된다. 유기생성물의 총 선택성은 14.8%의 전환율에서 52.6%에 도달하고 100%의 전환이 이루어질 때 40.6%로 감소했다. 이때 낮은 혹은 중간 정도의 전환율에서 전체 20개의 유기생성물들을 확인했다(Table 2).

Fig. 3의 A와 B는 CP의 전환율에 대하여 중요하게 관찰된 유기생성물들의 선택성을 보여준다. 주산물인 MA로의 선택성은 14.8%의 전환율에서 10.4%를 나타냈고 전환율 증가에 따라 점점 증가하여 100%의 전환율에서 31.1%에 도달한다. PA로의 선택성은 14.8%의 전환율에서 5.0%를 나타내고, 91.7%의 전환율에서 10.6%의 최고값을 보인 후 100%의 전환율에서 8.6%로 감소했다. CPD는 14.8%의 전환율에서 15.1%의 선택성을 보인후 점점 감소하여 약 80% 이상의 전환율에서는 나타나지 않았다. 이것은 CPD가 CP의 산화적 탈수소화 반응에 의해 쉽게 생성되는 중간체임을 의미한다. MA와 PA의 형성을 위한 잠정적인 중간체로 여겨지는 cyclopenten-3-one, cyclopenten-3,5- dione, α -pyrone, indenone 및 indan-1-one이 저전환율에서 비교적 높은 선택성을 나타냈다. 그러나 이들은 모두 전환율 증가에 따라 점차 감소하여 100%이상의 전환율에서는 나타나지 않았다.

3. 2. 2. 반응온도의 영향

20,000h⁻¹의 일정한 공간속도에서 270°C부터 410°C까지 온도를 증가시키며, CP의 전환율과 생성물 선택성에 미치는 반응온도의 영향을 연구했다. Fig. 4는 반응온도 변화에 따른 CP의 전환율과 CO, CO₂ 및 유기 생성물의 총 선택성을 나타낸 것이다. 전환율은 270°C에서 7%이고 온도 증가에 따라 증가하여 370°C에서 약 100%에 도달했다. 완전 산화반응물인 CO₂로의 선택성은 연구된 전체 온도 범위에서 약 30%로 거의 일정하였다. CO로의 선택성은 270

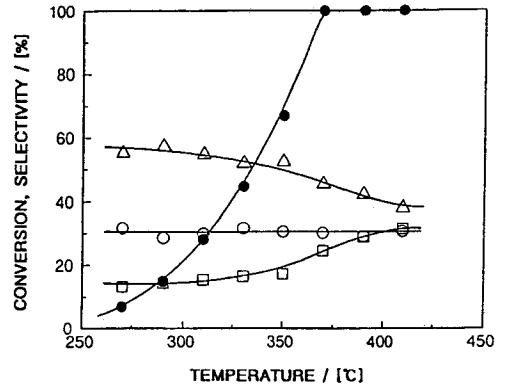


Fig. 4. Oxidation of cyclopentene at constant GHSV of 20,000h⁻¹. Conversion of cyclopentene (●) and selectivities of CO (□), CO₂ (○) and the sum of organic products (△) as a function of temperature.

°C~350°C 사이에서 약 13%~17%로 약간씩 증가한 반면, 350°C 이상에서는 비교적 큰 증가를 보이고 있다. 이것은 MA를 제외한 주요 유기 생성물들이 350°C 이상에서 크게 감소하는 경향을 나타내는 것과 관계가 있는 것으로 생각된다(Fig. 5). 유기 생성물의 총 선택성은 270°C~350°C 사이에서 약 55%~50%로 완만하게 감소한 반면, 350°C 이상에서는 비교적 크게 감소하였다. 그리고 100% 전환에 도달되는 370°C에서 그 선택성은 45.3%를 나타냈다.

Fig. 5의 A와 B는 반응온도의 함수로서 유기 생성물들의 선택성을 나타낸 것이다. MA의 선택성은 270°C(전환율:7.0%)에서 6.3%이고, 온도 증가에 따라 증가하여 370°C(전환율:100%)에서 38.3%로 최고값을 보인 후 그 이상의 온도에서는 감소하였다. PA의 선택성은 270°C에서 4.3%이고 350°C(전환율:67.0%)에서 9.9%로 최고 값을 보인 후 감소하였으며, 370°C에서 6.6%의 선택성을 나타냈다. CPD는 270°C에서 24.8%의 선택성을 보인 후 온도증가에 따라 급격히 감소하여 350°C에서 1.0%의 선택성을 보이고 370°C에서는 나타나지 않았다. cyclopenten-3-one과 cyclopenten-3,5-dione의 선택성은 또한 온도 증가에 따라 연속적으로 감소하는 경향을 보인다. 이것은 이 반응 중간체들이 CP 산화반응의 반응경로 상 반응초기에 비교적 쉽게 형성될 수 있음을 나타낸다. 한편, α -pyrone, indenone 및 indan-1-one은 반

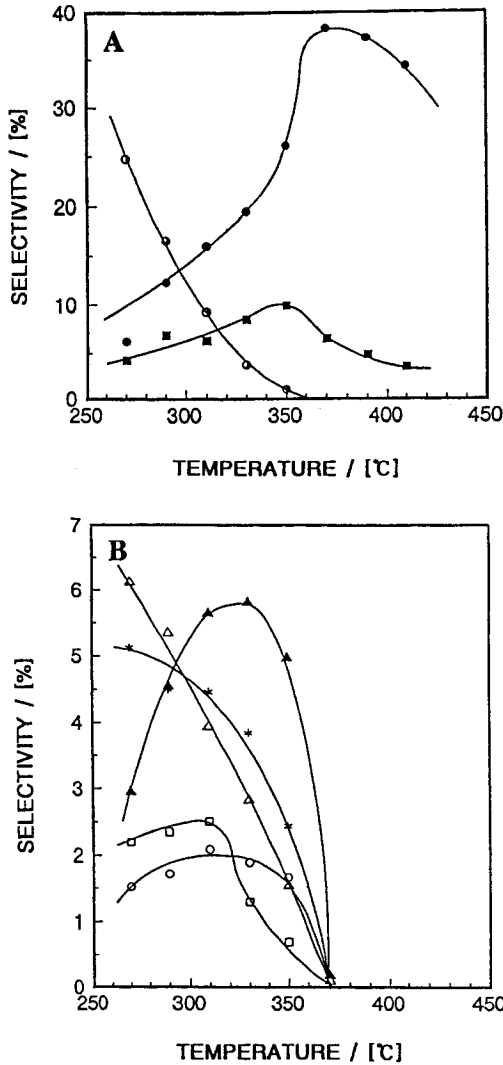


Fig. 5. Oxidation of cyclopentene at constant GHSV of 20,000h⁻¹: Selectivities for selected organic products vs. reaction temperature. maleic anhydride (●), phthalic anhydride (■), cyclopentadiene (⊙), α-pyrone (▲), cyclopenten-3-one (△), cyclopenten-3,5-dione (*), indenone (○) and indan-1-one (□).

응온도 증가에 따라 최고값을 지나 감소하고, 370°C 이상의 반응온도에서는 나타나지 않았다. 이 화합물들은 모두 CP로부터 MA 및 PA 형성을 위한 중간단계에 존재하는 화합물들로서 CPD, cyclopenten-3-

one 및 cyclopenten-3,5-dione은 비교적 반응초기에 나타나고, α-pyrone, indenone 및 indan-1-one은 반응의 중간단계에서 나타나는 것으로 설명할 수 있다.

3.2.3. 시클로펜텐의 반응경로

V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매상에서의 CP 산화반응으로부터 주요 생성물로서 MA와 PA가 얻어졌다. 그리고 반응의 주요 중간체로 생각되는 CPD, cyclopenten-3-one, cyclopenten-3,5-dione, α-pyrone, indenone 및 indan-1-one이 비교적 고려할만한 양으로 얻어졌다. 이 반응의 특징은 특별하게 8개의 탄소수를 가진 PA가 5개의 탄소수를 가진 원료물질의 산화반응으로부터 생성되었다는 것이다. 따라서 이 화합물의 생성반응은 불균일 산화반응 메커니즘의 새로운 형태로 주목받게 되었다[7, 13]. CP의 산화반응으로부터 PA를 생성하는 반응경로가 Hönicke 등[7]에 의해 이미 제안되었는데, 그것은 Fig. 6의 1→4→7→13→11과 1→4→5→6→8→14→11의 반응경로이다. 여기서 PA는 MA와 CPD와의 Diels-Alder 반응으로부터 bicyclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboxylic anhydride(14)를 생성한 다음 14의 연속적인 산화반응에 의해 생성되거나, α-pyrone과 MA와의 Diels-Alder 반응에 의해 tricyclic anhydride(13)를 형성한 다음 13의 연속적인 산화반응에 의해 생성되는 것으로 제안되었다. 그런데 본 연구에서는 PA 생성을 위한 전구체로 생각되는 bicyclic 구조를 가진 화합물들인 indenone과 indan-1-one의 생성을 추가로 발견했다(Fig. 3과 Fig. 5). 여기서 indenone은 CPD 화합물들 사이의 Diels-Alder 반응에 의해 tricyclic 생성물(12)을 형성한 후 12의 연속적인 산화반응에 의해 생성되고, indan-1-one은 cyclopenten-3-one과 CPD와의 Diels-Alder 반응에 의해 tricyclic ketone(15)을 형성한 후 15의 연속적인 산화반응에 의해 생성되는 것으로 생각된다. 또한 indenone(9)과 indan-1-one(10)으로부터 PA를 형성하기까지의 반응경로는 5→6→8의 경로와 유사한 방법으로 해석하는 것이 가능하다고 생각된다. 즉, 9의 allylic O-insertion 그리고 10의 allylic H-abstraction 및 O-insertion에 의해 생성된 indan-1,3-dione의 중간단계를 통과하여 PA가 생성되는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 CP의 산화반응으로부터 PA 형성을 위한 반응경로에 1→4→12→9→11의 경로와 1→4→5→15→10→11의 경로를 추가

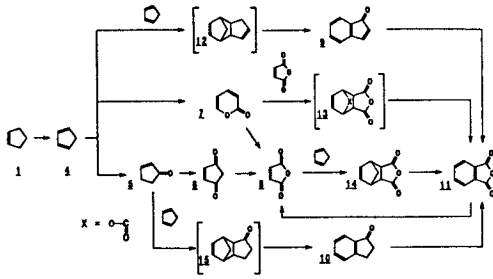


Fig. 6. Possible reaction mechanism for the formation of maleic anhydride and phthalic anhydride from the oxidation of cyclopentene, []: not identified.

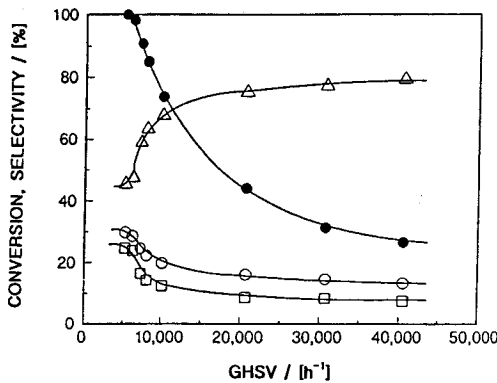


Fig. 7. Oxidation of 1-pentene at 310°C: Conversion of 1-pentene (●) and selectivities of CO (□), CO₂ (○) and the sum of organic products (△) as a function of GHSV.

하여 제안하였다. 한편, MA는 Hönicke 등[7]에 의해 제안된 것으로서 CP로부터 1→4→7→8과 1→4→5→6→8의 반응경로에 의해 생성되거나, Saleh 등[14]에 의해 보고된 것처럼 PA로부터 벤젠고리의 산화적 분해 반응에 의해 생성되는 경우가 잘 알려져 있다. 이 결과들을 근거로하여 CP의 산화반응으로부터 MA와 PA로의 반응경로를 Fig. 6과 같이 제안할 수 있었다.

3.3. 1-펜텐의 산화반응

3.3.1. 공간속도의 영향

310°C의 일정한 반응온도에서 5,000h⁻¹으로부터 40,000h⁻¹까지 공간속도를 변화시키며, 1P의 전환율과 생성물의 선택성에 미치는 영향을 연구하였다.

Fig. 7에 보여주는 바와 같이 1P는 5,000h⁻¹에서 100% 전환되고 공간속도 증가에 따라 점차적으로 감소하여 40,000h⁻¹에서는 26.7% 전환되었다. CO 및 CO₂를 위한 선택성들은 모두 유사하게 공간속도 증가에 따라 감소하다가 15,000h⁻¹이상에서는 거의 일정하게 된다. 유기생성물의 총 선택성은 26.7%의 전환율에서 79.3%로 비교적 높은 선택성을 보인 후 전환율 증가에 의해 감소하여 100%의 전환율에서 42.8%의 선택성에 도달했다. 이 반응으로부터 낮은 혹은 중간 정도의 전환율에서 확인된 유기 생성물들의 총 수는 25개 였다(Table 2).

Fig. 8의 A, B 및 C는 1-pentene 전환율의 함수로서 중요하게 관찰된 유기생성물들의 선택성을 나타낸 것이다. 저 전환율에서는 1P의 이성화 생성물들인 trans-2P 및 cis-2P 로의 높은 선택성을 나타냈다. 그러나 전환율의 증가에 따라 점차적으로 감소하여 약 100%의 전환율에서는 나타나지 않았다. 원하는 생성물인 MA로의 선택성은 26.7%의 전환율에서 2.6%로 매우 낮았으나 전환율 증가에 따라 점점 증가했으며, 100%의 전환율에 도달할 때 30.5%로 최고의 선택성을 나타냈다. Acetaldehyde로의 선택성은 90.0%의 전환율에서 4.0%의 최고 값을 보인후 전환율 증가에 따라 감소하고, acetic acid로의 선택성은 98.1%의 전환율에서 5.8%의 최고값을 보인후 전환율 증가에 따라 감소한다. 1P로부터 MA를 형성하기까지 잠정적인 중간 생성물들로 여겨지는 α-pyrone, cyclopenten-3-one, cyclopenten-3,5-dione 및 5-methylen-2-furanone은 위에 언급된 생성물들과 비교할때 상당히 낮은 선택성을 보여준다. 그러나 이 모든 생성물들은 전환율 증가에 따라 최고값을 지난 후 감소한다. 이것은 그들이 MA 형성을 위한 주요 중간생성물이라는 사실을 입증해주고 있다. 주산물로 MA 외에 100%의 전환율에서 부산물로 관찰되고 있는 것은 PA와 CA이다. Fig. 8의 C는 전환율에 따른 PA와 CA로의 선택성을 보여주는데, 그들은 모두 전체 전환율 범위에서 매우 유사한 선택성들을 보여주며 98%의 높은 전환율에서 약 3%의 최고 값에 도달했다.

3.3.2. 반응온도의 영향

20,000h⁻¹의 일정한 공간속도에서 270°C와 410°C 사이의 범위로 온도를 증가시키며, 1P의 전환율과 생성물 선택성에 미치는 반응온도의 영향을 연구했

다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 1P는 270°C에서 14.8% 전환되고 반응온도 증가에 따라 전환율은 점차적으로 증가하며, 390°C 이상에서는 100%의 전환율에 도달했다. CO₂로의 선택성은 전체 온도범위(270~410°C)에서 10.8%~30.5%로 계속적으로 완만하게 증가를 보이고 있으며, CO로의 선택성은 270°C~350°C 사이에서는 5.4%~18.0%로 완만하게 증가하고 350°C~380°C 사이에서는 18.0%~35.6%로 비교적 크게 증가한 후, 380°C 이상에서는 다시 완만하게 증가했다. 350°C~380°C 사이에서 CO의 생성량이 급

격하게 증가한 것은 1P의 산화반응으로부터 생성된 많은 부산물들이 이 온도범위에서 크게 분해되기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 유기 생성물의 총 선택성은 270°C에서 83.8%로 매우 높았으나 온도 증가에 따라 크게 감소하여 100% 전환에 도달하는 온도인 390°C에서 34.5%로 감소하였다.

Fig. 10의 A, B 및 C는 반응온도의 함수로서 유기생성물들의 선택성을 나타낸 것이다. 저 전환율에서는 trans-2P 및 cis-2P의 생성이 크게 관찰되었으나 반응온도 증가에 따라 점점 감소하여 100% 전환에 도달하는 390°C 이상의 온도에서는 나타나지 않았다. 주 생성물인 MA로의 선택성은 270°C(전환율: 14.8%)에서 1.1%로 매우 낮았으나 400°C에서(전환율: 100%) 30.2%의 최고 값에 도달할때 까지 반응온도의 증가에 따라 현저하게 증가하는 경향을 보여 주었다. Acetic acid와 acetaldehyde의 선택성은 350°C(전환율: 75%)에서 약 3.5%로 최고값을 인후 온도증가에 따라 감소했다. Fig. 10의 C는 PA와 CA로의 선택성을 나타냈다. 여기서 PA로의 선택성은 350°C에서 1.8%로 최고값을 지나 감소하였으며 CA로의 선택성은 370°C에서 2.3%로 최고값을 보인후 감소하였다. 이 결과는 Fig. 8의 C에서 나타

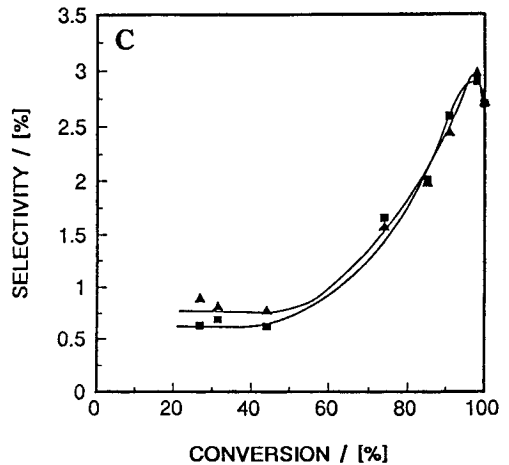
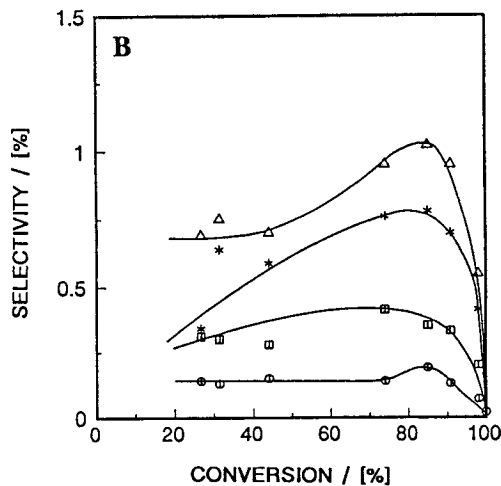
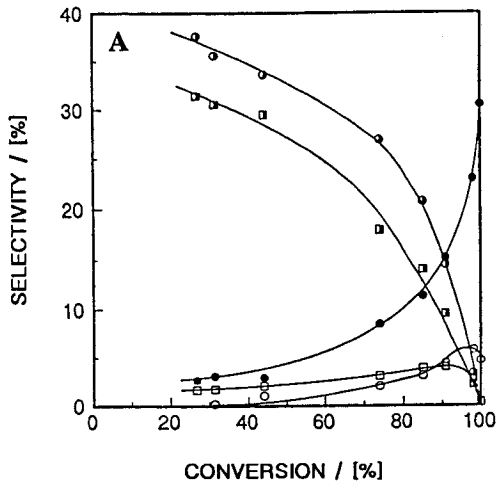


Fig. 8. Oxidation of 1-pentene at 310°C: Selectivities for selected organic products vs. conversion of 1-pentene. trans-2-pentene (●), cis-2-pentene (□), maleic anhydride (●), acetaldehyde (□), acetic acid (○), α-pyrone (*), cyclopenten-3-one (○), cyclopenten-3,5-dione (□), 5-methylen-2-furanone (△), phthalic anhydride (■) and citraconic anhydride (▲).

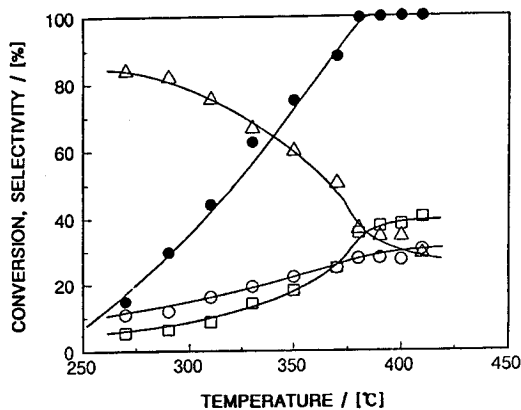


Fig. 9. Oxidation of 1-pentene at constant GHSV of $20,000\text{h}^{-1}$: Conversion of 1-pentene (●) and selectivities of CO (□), CO₂ (○) and the sum of organic products (△) as a function of temperature.

난 결과와 비교하여 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, Fig. 8의 C에 의하면 PA와 CA로의 최고 선택성이 약 3%로 나타났고 모든 전환율 범위에서 PA와 CA의 선택성이 유사하게 관찰되었다. 한편, Fig. 10의 C에서는 이 화합물들의 최고 선택성이 약

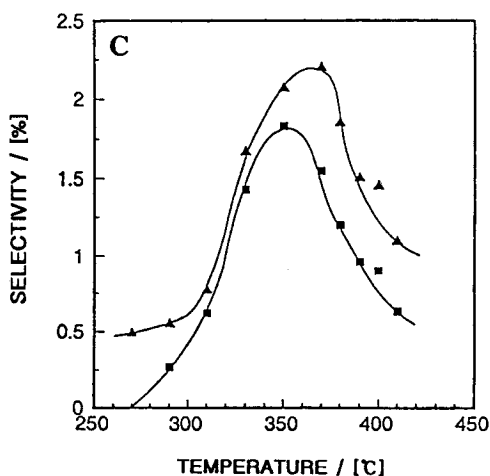
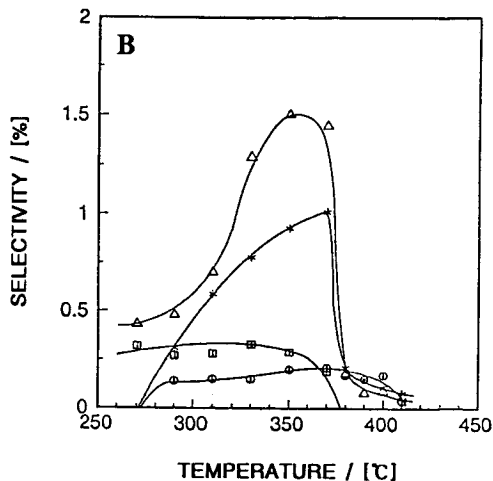
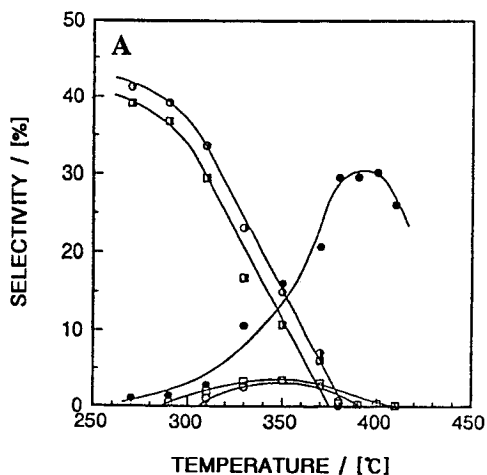


Fig. 10. Oxidation of 1-pentene at constant GHSV of $20,000\text{h}^{-1}$: Selectivities for selected organic products vs. reaction temperature. trans-pentene (●), cis-pentene (□), maleic anhydride (●), acetaldehyde (□), acetic acid (○), α -pyrone (*), cyclopenten-3-one (○), cyclopenten-3,5-dione (□), 5-methylen-2-furanone (△), phthalic anhydride (■) and citraconic anhydride (▲).

2%로 감소했을 뿐만아니라 PA와 CA로의 최고 선택성을 보이는 온도사이에 명백한 차이가 관찰되었다. 여기서 PA는 CA보다 비교적 낮은 반응온도에서 최고값을 나타내는 것으로 보아 PA의 온도 안정성이 CA와 비교하여 낮다는 것을 알 수 있었다. 이외에도 Fig. 10의 B에서와 같이, 비록 낮은 선택성을 나타내고 있으나 MA 형성을 위하여 주요 중간체로 생각되는 α -pyrone, cyclopenten-3-one, cyclopenten-3,5-dione 및 5-methylen-2-furanone의 생성을



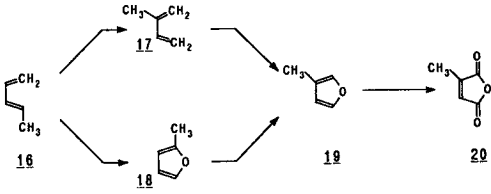


Fig. 11. Possible reaction mechanism for the formation of citraconic anhydride from the oxidation of 1,3-pentadiene[16].

관찰할 수 있었다.

3.3.3. 1-펜텐의 반응경로

1P의 산화반응은 CP의 산화반응과 비교하여 다수의 유기생성물들을 형성하는 것과 동시에 분해생성물로 여겨지는 C₁~C₃ 생성물들이 전환율의 전 범위에 걸쳐 다량 관찰되었다. 이들은 formaldehyde, propene, acetaldehyde, acrolein, acetone, acetic acid 및 acrylic acid였으며 이중에서 비교적 많은 양으로 관찰되고 있는 것은 acetaldehyde와 acetic acid였다. 여기서 acetaldehyde와 acetic acid는 이미 Butt 등[15]에 의해 수행된 vanadium pentoxide 촉매상에서의 1P 및 2P의 산화반응 연구로부터 주산물로 얻어진 화합물들이다. 그들은 이 화합물들이 1P 및 2P의 산화반응으로부터 형성된 2-pentanone 및 3-pentanone 중간생성물들의 촉매적 분해로부터 propene과 함께 얻을 수 있는 화합물임을 제안하고 있다.

한편, 1P의 산화반응은 CP의 산화반응과는 달리 주산물로서 MA와 부산물로서 PA의 형성과 함께 CA의 형성이 추가로 관찰되었다. CA는 MA와 유사한 구조적 특징과 물리적 성질로 인해 산화반응후 다시 MA와의 분리문제를 일으키는 화합물이다. 따라서 Miura 등[16]은 1,3-pentadiene의 산화반응으로부터 CA(20)의 형성을 위한 반응경로를 명확하게 하고자 하는 연구를 시도했다. 그 결과, 20은 주로 1,3-pentadiene으로부터 isoprene 또는 2-methyl-furane 중간체를 경유하여 3-methyl-furane(19)을 형성하고, 19의 연속적인 산화반응에 의해 형성된다고 제안했다(Fig. 11). 그러나 본 연구에서는 CA로의 선택성 그 자신이 매우 낮았기 때문에 중간단계의 생성물들은 관찰할 수 없었다.

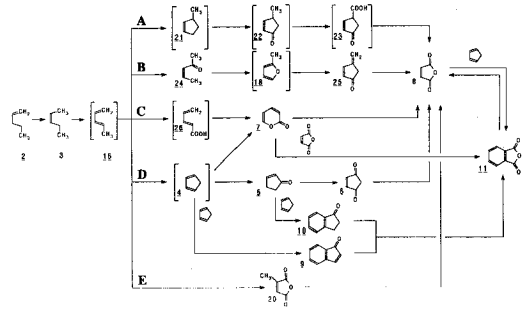


Fig. 12. Possible reaction mechanism for the formation of maleic anhydride, phthalic anhydride and citraconic anhydride from the oxidation of 1-pentene, [] : not identified.

주산물인 MA 형성을 위한 중간체로 여겨지는 화합물로서 trans-2P, cis-2P, α-pyrone, cyclopenten-3-one, cyclopenten-3,5-dione, 5-methylen-2-furanone 및 3-pentene-2-one의 생성이 관찰되었고, 부산물인 PA 형성을 위한 중간체로서 indenone 및 indan-1-one의 생성이 관찰되었으며, 이를 근거로 Fig. 12와 같이 1P 산화반응으로부터 MA, PA 및 CA의 형성을 위한 반응경로를 제안했다.

먼저 1P의 산화반응으로부터 초기에 생성된 화합물은 Fig. 8의 A에서 증명된 것처럼 2P(3)임을 알 수 있다. 3은 Butt 등[15]에 의해 제안된 바와 같이 allylic O-insertion 반응에 의해 2-pentanone 및 3-pentanone 등의 중간 경로를 통하여 propene, acetaldehyde, acetic acid 등의 C₁~C₃ 분해 생성물들로 반응이 진행하기도 하고, n-pentane 산화반응을 위하여 제안된 반응경로와 유사한 방법으로 분석하면 allylic H-abstraction에 의해 1,3-pentadiene으로 진행된다[17, 18].

Fig. 12의 A 경로는 n-pentane의 산화반응으로부터 MA 및 PA의 형성을 위하여 Centi 등[17,18]에 의해 제안된 반응경로에 근거를 두고 있다. 그들에 의하면 n-pentane은 흡착된 촉매표면위에서 1,3-pentadiene으로 전환된 다음 MA의 형성을 위하여 16→21→22→23→8로 반응이 진행된다는 것을 제안했다.

B 경로는 비교적 고려할만한 양으로 생성된 반응 중간체 5-methylen-2-furanone(25)을 중심으로 이 화합물의 가능한 생성경로 및 연속적인 산화반응경로를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 또한 16으로부터

25로의 반응경로 사이에 존재하는 것으로 생각되는 3-penten-2-one(24)의 생성이 매우 소량 관찰되었다. Weiss 등[19]에 의해 제안된 반응경로에 의하면, 24는 전형적으로 1,3-pentadiene의 allylic O-insertion에 의해 생성되고 24의 cyclization 및 allylic H-abstraction은 2-methylfuran(18)을 생성한다. 그리고 18의 연속적인 산화반응은 MA를 주산물로 형성하는 것이 일반적인 것으로 알려졌다. 그러나 Iovel 등[20]은 vanadium-molybdenum 산화물 촉매 상에서 18의 산화반응으로부터 MA와 5-methylen-2-furanone을 주산물로 얻었으며, 그 결과로부터 25가 18로부터 8까지의 반응단계에 존재하는 중간체임을 밝혀냈다. 따라서 1,3-pentadiene으로부터 MA의 형성을 위한 한 경로로서 $16 \rightarrow 24 \rightarrow 18 \rightarrow 25 \rightarrow 8$ 의 경로를 제안하였다.

C 경로는 반응중간체로 얻어진 α -pyrone을 중심으로 이 화합물의 가능한 생성경로 및 연속적인 산화반응경로를 나타낸 것이다. 물론 α -pyrone은 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 CPD의 산화반응에 의해서 생성되기도 하지만 2,4-pentadienoic acid의 intramolecular cyclization에 의해서도 생성된다는 것이 Izumi 등[21]에 의해 밝혀졌다. 한편, 1,3-pentadiene의 산화반응은 말단 CH_3 기에서 일어날 수 있으므로 22로부터 23으로의 경로와 유사한 해석에 의해 16의 산화반응으로부터 2,4-pentadienoic acid(26)가 생성될 수 있다. 따라서 MA의 형성을 위하여 $16 \rightarrow 26 \rightarrow 7 \rightarrow 8$ 로 다른 하나의 반응경로를 제안하였다. 한편 7은 Fig. 6에서 이미 설명된 것과 같이 MA와 함께 Diels-Alder 반응을 함으로서 tricyclic anhydride를 통하여 PA를 형성하므로 PA 형성을 위한 $16 \rightarrow 26 \rightarrow 7 \rightarrow 11$ 의 경로가 추가될 수 있다.

D 경로는 반응중간체로 얻어진 cyclopenten-3-one과 cyclopenten-3,5-dione을 중심으로 제안한 반응경로이다. Centi 등[17, 18]에 의해 제안된 바에 의하면 1,3-pentadiene은 allylic H-abstraction 및 cyclization에 의해 CPD(4)를 형성한다. 그리고 Fig. 6의 설명을 근거로하여 4로부터 MA의 형성을 위한 일련의 반응경로는 $4 \rightarrow 7 \rightarrow 8$ 과 $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 8$ 의 경로가 있고, PA의 형성을 위한 반응경로는 $4 \rightarrow 9 \rightarrow 11$ 과 $4 \rightarrow 5 \rightarrow 10 \rightarrow 11$ 의 경로가 있다.

E 경로는 부산물로 얻어지는 CA를 중심으로하여 제안한 반응경로이다. Fig. 11에 의하면 1,3-pentadiene으로부터 CA의 생성을 위하여 $16 \rightarrow 17 \rightarrow 19 \rightarrow$

20의 경로와 $16 \rightarrow 18 \rightarrow 19 \rightarrow 20$ 의 경로를 제안하고 있다. 그러나 Iovel 등[20]에 의해 수행된 2-methylfuran의 산화반응 결과로부터 $16 \rightarrow 18 \rightarrow 19 \rightarrow 20$ 로의 반응경로는 비교적 무시할 수 있을 것으로 생각되기 때문에, CA(20)는 주로 $16 \rightarrow 17 \rightarrow 19 \rightarrow 20$ 의 경로를 통하여 생성된다고 생각된다. 그리고 20의 연속된 산화는 주산물로 CO 및 CO_2 를 생성하고 비교적 적은 양의 MA와 acetic acid를 생성하는 것으로 잘 알려져 있다[22]. 따라서 1,3-pentadiene으로부터 MA를 생성하는 또 다른 하나의 반응경로로서 $16 \rightarrow 20 \rightarrow 8$ 의 경로를 제안할 수 있었다.

4. 결 론

V/Mo/P/Al/Ti-혼합 산화물 촉매상에서 1-펜텐과 시클로펜텐의 산화반응을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1-펜텐과 시클로펜텐 모두 고전환율에서 얻은 주산물은 무수말레인산이었다. 이때 부산물로는 시클로펜텐의 산화반응으로부터 무수프탈산을 얻었으며, 1-펜텐의 산화반응으로부터는 무수프탈산과 무수시트라콘산을 얻었다.

2. 저전환율에서는 전체적으로 30개의 유기 산화생성물들을 확인했으며, 그들중 일부는 1-펜텐 및 시클로펜텐의 산화반응으로부터 무수말레인산, 무수프탈산 및 무수시트라콘산을 형성하기 위한 반응 중간체들이었다. 전환율에 따른 유기 생성물들의 선택성을 근거로하여 이들의 형성을 위한 반응경로를 제안할 수 있었다.

3. 무수말레인산으로의 선택성은 두 반응물 모두 약 100%의 전환율에서 최고 값을 얻었으며, 온도의 증가는 원하지 않는 부산물들의 생성을 감소시키는데 효과가 있었다. 따라서 무수말레인산의 합성을 위한 최적 조건은 시클로펜텐 산화반응의 경우 $20,000\text{h}^{-1}$ 의 공간속도에서 370°C (선택성 : 약 39%)였고, 1-펜텐 산화반응의 경우 $20,000\text{h}^{-1}$ 의 공간속도에서 400°C (선택성 : 약 30%)였다.

감 사

본 연구는 1993~94년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해 이루어진 결과이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. Winnacker and D. Küchler, "Chemische Technologie", 4th ed., **5**, 164, Carl Hanser Verlag, München(1981).
2. B. Schleppinghoff and B. Schulwitz, *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie*, **38**, 209(1985).
3. K. Griesbaum and D. Hönicke, "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th ed., **A8**, 227, VCH Verlagsgesellschaft, Heidelberg (1987).
4. R. Böckler, G. Cordes and H. Smolen, *Chem.-Ing.-Tech.*, **62**, 447(1990).
5. K. Griesbaum and D. Hönicke, *Erdöl und Kohle-Erdgas*, **35**, 102(1986).
6. D. Hönicke and K. Griesbaum, *Chem.-Ing.-Tech.*, **54**, 497(1982).
7. D. Hönicke, R. Bühner and A. Newrzella, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **37**, 569(1984).
8. N. S. Butt and A. Fish, *J. Catal.*, **5**, 494(1966).
9. D. Hönicke, K. Griesbaum, R. Augenstein and Y. Yang, *Chem.-Ing.-Tech.*, **59**, 222(1987).
10. D. Hönicke and K. Griesbaum, *Appl. Catal.*, **2**, 177(1982).
11. R. G. Ackman, *J. of Gas Chromatography*, **4**, 173 (1964).
12. R. G. Ackman, *J. of Gas Chromatography*, **6**, 497 (1968).
13. G. Centi, M. Burattini, and F. Trifir6, *Appl. Catal.*, **32**, 353(1987).
14. R. Y. Saleh and I. E. Wachs, *Appl. Catal.*, **31**, 87 (1987).
15. N. S. Butt and A. Fish, *J. Catal.*, **5**, 494(1966).
16. M. Miura, K. Schultheis, and K. Griesbaum, *Appl. Catal. A*, **87**, 241(1992).
17. G. Centi, G. Golinelli, and G. Busca, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6813(1990).
18. G. Centi, J. L. Nieto, C. Lapalucci, K. Brückmann, and E. M. Serwicka, *Appl. Catal.*, **46**, 197 (1989).
19. F. Weiss, J. Marion, J. Metzger, and J.-M. Cognion, *Kinetics, and Catalysis*, **14**, 32(1973).
20. I. Iovel, Y. Goldberg, and M. Shymanska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1079(1990).
21. T. Izumi and A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1673(1975).
22. M. Kamel, Ph. D. Dissertation, Karlsruhe Univ., Karlsruhe, Germany(1973).