

자일렌의 기상 산화반응에서의 반응 메카니즘과 담체영향

이근대* · 이호인

서울대학교 공과대학 공업화학과, (151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1

*부산공업대학 도장공학과 (608-739) 부산직할시 남구 용당동 산 100

(1991년 4월 22일 접수)

Reaction Mechanism and Support Effect for the Gas-Phase Oxidation of o-Xylene

Gun-Dae Lee* and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering,

Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Surface Coating Engineering,

Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea

(Received April 22, 1991)

요 약

o-자일렌 산화반응의 반응 메카니즘과 촉매활성에 대한 산화바나듐의 산화상태 및 담체의 영향을 연구하였다. o-자일렌의 산화반응은 연계반응 메카니즘 및 병렬반응 메카니즘에 의해 동시에 진행되는 것으로 나타났다. 높은 산화수를 지닌 산화바나듐은 무수프탈산으로의 선택적 산화반응에 유리한 것으로 나타났고, 반면에 낮은 산화수의 경우는 무수프탈산의 CO 및 CO₂로의 완전 산화반응을 유발함을 알 수 있었다. 그리고 결정성 V₂O₅가 비결정성의 경우보다 부분 산화반응에 대한 높은 선택도를 나타내었다.

Abstract: The reaction mechanism and the effects of the oxidation state of vanadium oxide and of support on catalytic activity for the oxidation of o-xylene were investigated. The oxidation of o-xylene simultaneously proceeded through the consecutive and parallel mechanisms. The high valence of vanadium favored selective oxidation to phthalic anhydride, while the low valence caused complete oxidation of phthalic anhydride to CO and CO₂. Crystalline V₂O₅ showed better selectivity for partial oxidation rather than amorphous one.

1. 서 론

오늘날 화학공업에 있어서 자일렌은 그 다양한 용도나 수요면에서 볼 때 큰 비중을 차지하고 있다. 일반적으로 대부분의 자일렌이 공업적으로 이용되는 과정에 있어서는 먼저 첫 단계로 산화반응을 거치게

된다. 이러한 자일렌의 산화반응은, 탄화수소의 대표적 산화반응으로서 오래전부터 관심을 모아 왔고 또 연구되어 왔다[1~3]. 자일렌 이성질체들은 산화되는 과정에 있어서도 각각 다른 특성을 나타내고 있다[4]. 이러한 자일렌의 산화반응 중에서도 특히 공업적으로 중요한 o-와 p-자일렌의 산화반응이 중점적

으로 연구되어 왔다. p-자일렌의 산화반응에 있어서는 지금까지 개발된 대부분의 공정에 있어서 고압, 액상하에서 반응이 진행되는 반면[5~7], o-자일렌의 산화반응은 상압, 기상하에서 금속산화물 촉매를 이용하여 비교적 쉽게 이루어지고 있다[8~10]. 특히 o-자일렌은 여러 이성질체 중에서도 산소와의 반응성이 가장 크다는 점[11]과 또한 o-자일렌의 산화반응에 일반적으로 이용되는 촉매가 오늘날 널리 사용되고 있는 불균일계 촉매 중에서도 가장 큰 비중을 차지하는 금속산화물 촉매라는 점을 비추어 볼 때, o-자일렌의 산화반응은 탄화수소 산화반응의 특성 및 금속산화물 촉매의 성질을 이해하는 데 중요한 반응이라 할 수 있다.

o-자일렌의 기상 산화반응은 오래전부터 연구되어 왔음에도 불구하고, 지금까지 대부분의 연구는 반응 조건 및 촉매의 변화 그리고 반응기 설계 등에 중점을 두어 주 생성물인 무수프탈산의 수율을 증가시키는 데 치중되어 있고 촉매의 특성, 반응 메카니즘 등에 대해서는 아직까지 정확한 이론이 확립되어 있지 않다[12]. 현재 o-자일렌의 산화반응에 대해 여러가지 반응 메카니즘이 제안되고 있으며[12], 또한 촉매의 담체 및 조촉매의 선택이 이 반응에 큰 영향을 미치는 요소로 알려져 있다[13].

현재 o-자일렌의 산화반응에 있어서는 10 종류 이상의 중간 생성물들이 발견되고 있으며[14], 그 중에서도 대표적인 중간 생성물로는 o-tolualdehyde, o-toluic acid, phthalide 등이 있다[15]. 그리고 o-자일렌의 산화반응에 있어서 주로 사용되는 촉매는 V_2O_5 로서 이 촉매의 산화상태가 전체반응에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[12]. 그리고 이러한 V_2O_5 촉매는 여러종류의 산화반응에 사용될 수 있고, 각 반응에 있어서 활성을 높게 나타내는 V의 산화수가 각각 다른 것으로 알려져 있다[12]. 이러한 것은 V의 산화수에 따른 촉매적 특성과 반응물 성질과의 상호 관련성과 깊은 관계가 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 여러가지 담체에 담지된 V_2O_5 촉매를 제조하여 o-자일렌의 기상 산화반응에 있어서의 반응 메카니즘, 촉매의 산화수 변화의 영향, 담체의 영향 등을 조사하였다.

2. 실험

2. 1. 촉매의 제조

본 실험에서 사용한 V_2O_5 는 NH_4VO_3 를 500 °C에서 3시간 소성시켜 제조하였다. 그리고 담지촉매의 경우는 예비실험 결과 최적 담지량으로 나타난 10 wt %의 담지촉매를 제조하여 사용하였다. 그 자세한 내용을 보면 먼저 4가지 담체, 즉 γ -알루미나(1/8" pellet, Strem Chemicals, Inc.), 실리카겔(8mesh granule, Strem Chemicals, Inc.), kieselguhr (1/8" pellet, SiO_2 86%, Strem Chemicals, Inc.), 그리고 실리카알루미나(1/8" pellet, SiO_2 87%, Strem Chemicals, Inc.) 각각을 일정량씩 취한 후, 이 무게의 10 wt %에 해당하는 V_2O_5 를 생성시킬 수 있는 NH_4VO_3 를 취하여 그 수용액을 만든 다음, 여기에 앞서 취한 담체를 넣고 약 3일 동안 방치한 후 물을 증발시키고 120 °C에서 3시간 건조, 그리고 500 °C에서 3시간 소성시켜 제조하였다.

2. 2. 촉매의 물성분석

사용한 담체 및 제조된 촉매의 표면적을, 표면적 측정장치(Quantachrome, Quantasorb Surface Area Analyzer)로 측정하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다.

그리고 V_2O_5 및 4가지 담체에 담지된 V_2O_5 의 기본적인 구조를, KBr 법을 이용한 적외선 흡광분석기(Shimadzu, IR-400)로 조사하였다. Fig. 1에는 순수한 V_2O_5 및 담지된 V_2O_5 의 IR-스펙트라를 나타내었다. 순수한 V_2O_5 에서는 1020, 820 cm^{-1} 에서 각각 $V^{5+}=O$ 와 V-O-V에 해당하는 특성밴드가 관찰되었고, 980 cm^{-1} 에서 나타나는 $V^{4+}=O$ 에 해당하는 특성밴드

Table 1. Specific Surface Areas of Catalysts Used in the Oxidation of Xylene

| catalyst | surface area (m^2/g) |
|--------------------------|--------------------------|
| V_2O_5 | 2.7 |
| γ -alumina | 198.0 |
| kieselguhr | 2.9 |
| silica gel | 335.0 |
| silica-alumina | 430.0 |
| V_2O_5/γ -alumina | 173.0 |
| V_2O_5 /kieselguhr | 2.7 |
| V_2O_5 /silica gel | 202.0 |
| V_2O_5 /silica-alumina | 395.0 |

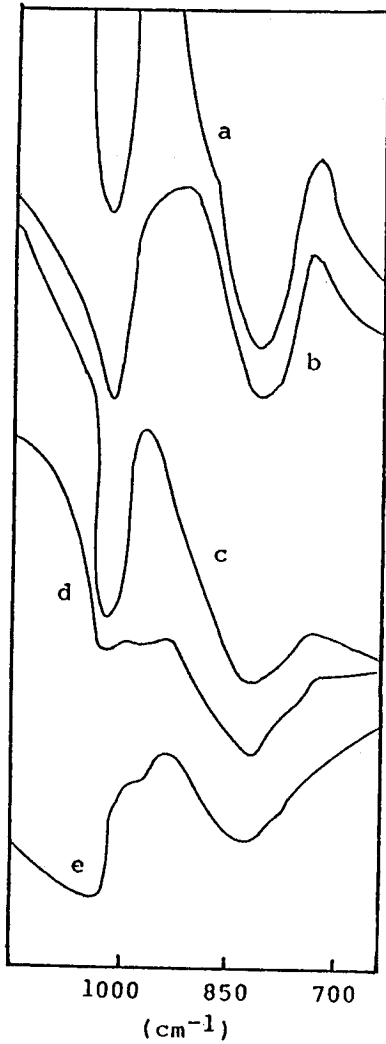


Fig. 1. The IR spectra of various supported V_2O_5 .
 a : V_2O_5 d : V_2O_5/γ -alumina
 b : V_2O_5 /kieselguhr e : V_2O_5 /silica gel
 c : V_2O_5 /silica-alumina

[16]는 나타나지 않았다. 그리고 kieselguhr 와 실리카 알루미늄 담지촉매의 경우는 이와 유사한 스펙트라를 보인 반면, 알루미늄과 실리카겔 담지촉매의 경우는 980 cm^{-1} 에서 $V^{4+}=0$ 에 해당하는 약간의 피크를 보였다.

또한 순수한 V_2O_5 와 담지된 V_2O_5 의 결정구조를

확인하기 위하여 분말법에 의한 X-선 회절분석기 (JEOL, JDX-5P)를 이용하여 그 결정구조를 분석하였다. 그 결과는 Fig. 2 에 나타나 있으며 순수한 V_2O_5 의 경우는 회절각 2θ 의 20.3, 26.2, 31.0 도에서 뚜렷한 결정성 V_2O_5 의 특성피크를 나타내었다. 그러나 담지된 V_2O_5 의 경우에 있어서는, kieselguhr 담지촉매의 경우는 다소 결정성 V_2O_5 의 특성피크를 보인 반면, 실리카 알루미늄과 알루미늄 담지촉매의 경우는 미약한 결정성 V_2O_5 의 특성피크를 나타내었다. 그리고 실리카겔 담지촉매의 경우는 결정성 V_2O_5 의 특성피크를 거의 나타내지 않았다. 즉 담지촉매에 있어서 결정성 V_2O_5 의 특성피크의 강도는 kieselguhr-실리카 알루미늄-알루미늄-실리카겔 담체의 순으로 나타났

다. V_2O_5 촉매에서의 바나듐 이온의 산화수는 mangano-metrical titration 법[17]에 의해 측정하였다. 실제 적정에 있어서는 당량점을 찾기위해 백금과 칼로멜 전극을 사용한 전위차 적정법을 이용하였다.

2. 3. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 실험장치를 Fig. 3 에 도시하였다.

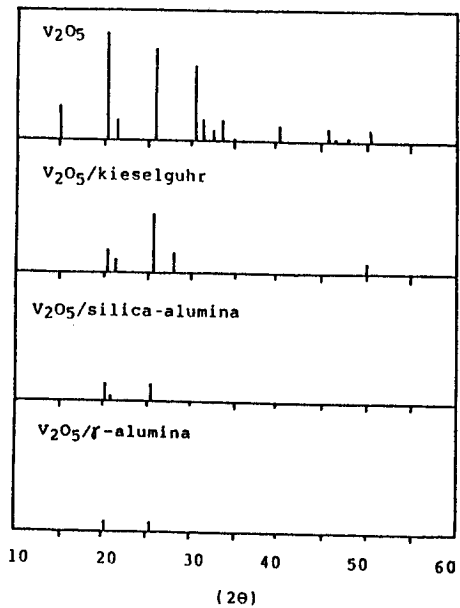


Fig. 2. Diagrams of X-ray diffraction of various supported V_2O_5 .

반응기는 1/2" stainless steel 로 제작하였으며 2g 의 촉매를 충전하여 실험하였다. 반응을 시작하기 전에 촉매내에 존재하는 수분의 제거를 위해 건조한 공기를 1 시간 동안 촉매층에 통과시켰고, 촉매활성의 안정화를 위해 반응온도에서 공기와 자일렌 혼합물을 3 시간 이상 촉매층에 통과시켰다. 반응조건을 보면, 반응 메카니즘의 고찰부분에 있어서는 반응온도 330-450 °C, 공기/o-자일렌 몰비 70-300, 공간속도 2-9 l·feed/hr·g-cat 로 하였고, 그 외의 실험에 있어

서는 반응온도, 공기/o-자일렌 몰비, 공간속도를 각각 400 °C, 100, 5 l·feed/hr·g-cat 로 고정하여 실험하였다. 반응생성물의 분석에는 gas-chromatograph(Packard, Model 438 및 Yanaco, G-1800)를 사용하였다. 이때 부분 산화반응의 생성물 분석시에는 column 충전물로 GE-SE 30(φ3 mm×2 m)을, 그리고 완전 산화반응의 생성물인 CO, CO₂의 분석에는 activated charcoal(φ3 mm×2 m)과 Porapak Q(φ3 mm×1 m)를 사용하였다.

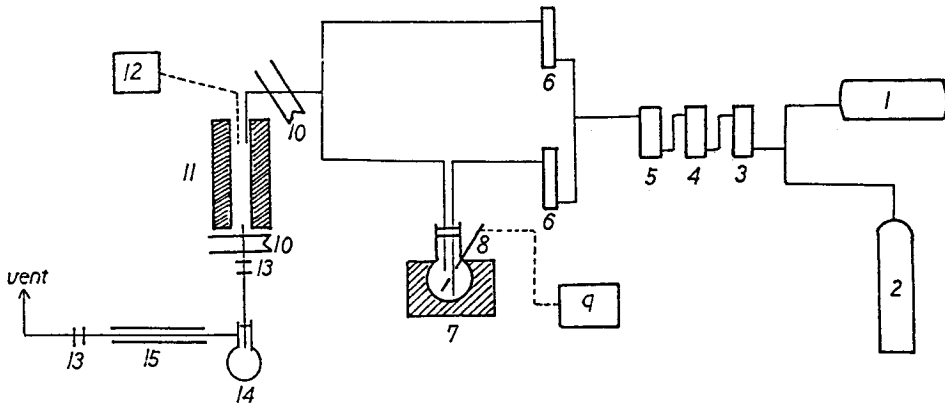


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus used in the oxidation of xylene.

- 1. air compressor 2. N₂ cylinder 3. KOH trap 4. CaCl₂ trap 5. silica gel trap 6. rotameter
- 7. xylene saturator 8. magcon regulator 9. sensitive relay 10. heating band 11. reactor
- 12. temperature controller 13. sampling port 14. ice water condenser 15. air condenser

3. 결과 및 고찰

3. 1. V₂O₅/Al₂O₃ 촉매에 의한 o-자일렌의 산화 반응

본 실험의 결과에 의하면 o-자일렌의 산화반응의 주 생성물은, 부분 산화반응에 의해 생성된 o-tolualdehyde(TA), phthalic anhydride(PA), phthalide(PT) 와 완전산화에 의해 생성된 CO 와 CO₂(C₁)이었다. 또한 몰과 극히 소량의 maleic anhydride 가 생성되었으나 무시할 정도였다. 그리고 C₁ 은 반응물인 o-자일렌 1 몰로부터 8 몰이 생성된다는 것을 고려하여 실제 그 생성량의 1/8 에 해당하는 값을 수율로 계산하였다. 먼저 공간속도에 따른 각 생성물들의 선택도를 나타낸 Fig. 4 를 보면, 부분 산화반응의 생성물들에 대한 선택도가 최고점을 나타내는 공간속도가 TA 에서 가

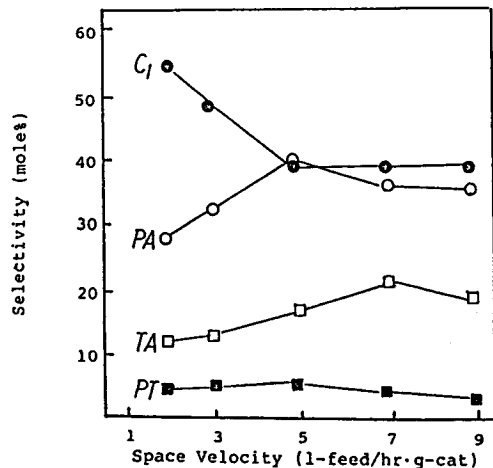


Fig. 4. Selectivities of reaction products as a function of space velocity (T=400 °C, air/xylene mole ratio=100).

장 크고 그 다음으로 PA 와 PT 는 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 이것으로부터 o-자일렌의 부분 산화 반응은 TA→PT→PA 의 단계적 과정을 거쳐 진행됨을 예측할 수 있다. 그러나 이때 PA 와 PT 가 거의 같은 공간속도에서 선택도의 최고점을 보이는 것은 각 단계의 산화반응 중에서도 PT 의 PA 로의 산화반응속도가 가장 빠르다는 사실[9, 18]로 설명될 수 있다. 반면에 Boag 등[19]은 PT 를 중간 생성물이라기 보다는 하나의 최종 생성물이라는 주장을 하였다. 여기서 자일렌 산화반응 중에서도 특히 중요한 p-와 o-자일렌 각각의 산화반응을 비교해보면, 먼저 p-자일렌의 산화반응에 있어서는 최종 생성물인 terephthalic acid 로의 산화반응이 진행되는 과정은 각각의 메틸기의 독립적인 산화로 이루어지게 된다. 그러나 p-자일렌은 불균일계 촉매상에서 공기에 의한 산화에 의해 terephthalic acid 로 산화되지 않으며, 이 때 주생성물은 p-toluic acid 로서 이러한 물질의 생성은 계속적인 산화를 저해하는 요소로 알려져 있다[20]. 즉 이미 생성된 carboxyl group 의 electron withdrawing effect 가 또 다른 메틸기의 산화를 억제하는 작용을 하게 된다는 것이다. 반면에 o-자일렌은 불균일계 촉매상에서 공기에 의해서도 비교적 쉽게 산화되어 phthalic anhydride 를 생성시킨다. 이러한 사실로부터 phthalide 가 o-자일렌의 산화반응에 있어서 중요한 중간 생성물임을 알 수 있다. 즉 o-toluic acid 의 경우에 있어서도 이미 생성된 carboxyl group 의 electron withdrawing effect 가 어느 정도 작용할 수 있으나, 이때 일종의 lactone 인 phthalide 를 형성함으로써 계속적인 산화반응이 가능하게 되는 것으로 생각된다.

C₁ 에 대한 선택도의 변화를 보면 공간속도가 큰 범위에서도 비교적 높은 값을 유지하다가 일정 공간속도에 이르러서는 공간속도가 감소함에 따라 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 먼저 큰 공간속도에서도 C₁ 이 비교적 높은 선택도를 유지하는 현상으로부터 C₁ 은 부분 산화반응의 최종단계 생성물인 PA 의 계속적인 산화에 의해서만 생성되는 것이 아님을 알 수 있다. 이러한 현상은 활성이 큰 몇개의 산소원자로 둘러싸인 흡착점에 o-자일렌이 흡착할 경우, o-자일렌이 한 단계를 거쳐 직접 CO 와 CO₂ 로 된다는 Ziolkowski 와 Gasior[21]의 연구결과에서도 볼 수 있다. 그리고 공간속도가 감소함에 따라 일정조건에 이르러

C₁ 의 선택도가 증가하는 것은 부분산화 생성물들의 계속적인 산화에 의한 것이라 볼 수 있다. 특히 PA 의 선택도가 감소하기 시작하는 위치에서 C₁ 의 선택도가 증가하는 것으로부터 이러한 사실을 다시 한번 확인할 수 있다.

온도변화에 따른 선택도의 변화를 나타낸 Fig. 5 에서 보면, 온도가 상승함에 따라 초기에는 C₁ 에 대한 선택도가 감소하다가 390 °C 이상에서 완만히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와같이 온도의 상승에 따라 일정범위에서 C₁ 에 대한 선택도가 감소하는 현상은 Ziolkowski 와 Gasior[21]의 연구결과에서도 볼 수 있다. 이와같은 현상으로부터도 C₁ 이 부분 산화반응의 생성물들의 계속적인 산화에 의해서만 생성되는 것이 아님을 알 수 있다. 그리고 이러한 현상은, 비교적 severe 한 조건보다는 mild 한 조건에서 aromatic ring 이 직접 촉매표면에 흡착하는 것이 용이하다는 Vrbaski 와 Methew[22]의 주장에 비추어 볼 때, 온도가 상승함에 따라 o-자일렌이 직접 C₁ 으로 될 수 있는 Aromatic ring 의 흡착이 어려워지기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 390 °C 이상의 온도범위에서 C₁ 의 선택도가 완만히 증가하는 것은 온도의 상승에 의한 산화반응의 촉진으로 부분 산화반응의 생성물의 계속적인 산화가 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 사실들로부터 비교적 낮은 온도범위에서는 o-

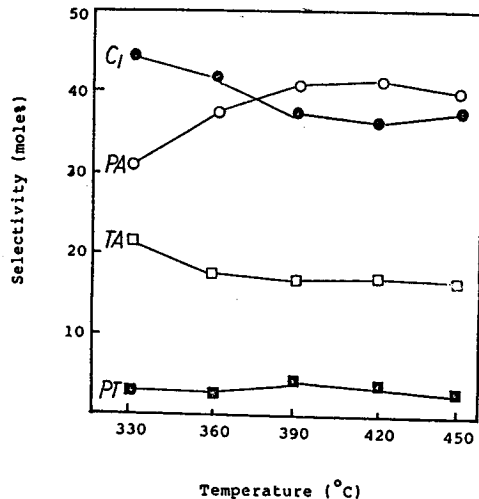


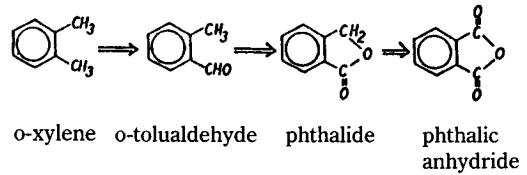
Fig. 5. Selectivities of reaction products as a function of temperature (air/xylene mole ratio=100, space velocity=5 l-feed/hr·g-cat).

자일렌이 직접 C₁으로 산화되려는 경향이 큰 반면, 온도가 상승함에 따라 PA의 계속적인 산화에 의해 C₁이 생성되려는 경향이 커짐을 알 수 있다. 또한 V₂O₅ 촉매상에서 o-methyl benzylalcohol의 산화반응을 연구한 Vrbaski와 Methew[22]의 연구결과에서도, 400 °C 전후의 반응온도에서는 반응온도의 증가에 따라 carbon oxide의 생성량이 어느 정도 감소하다가 다시 증가하는 경향을 볼 수 있다.

Fig. 6에는 공기/o-자일렌의 몰비(A/X)에 따른 선택도의 변화를 나타내었다. 실제 전환율의 측정에 있어서도, A/X가 높은 범위에서는 반응물인 o-자일렌의 촉매와의 접촉이 힘들어지고 따라서 A/X가 감소함에 따라 전환율이 증가하였다. 그러므로 Fig. 6에서도 전체적으로 볼 때 A/X가 감소함에 따라, 반응초기 단계의 중간 생성물인 TA의 경우는 선택도가 감소하는 반면, PT와 PA의 경우는 일정범위에 있어서는 어느 정도 증가하는 추세를 보인다. 그러나 A/X가 100 이하인 범위에서는 PA의 선택도는 급격히 감소하는 반면, C₁은 반대경향을 나타낸다. 이러한 탄화수소의 산화반응 중에 촉매는 쉽게 환원되며 따라서 산화반응조건으로는 과잉의 산소가 필요하다는 점[15]을 고려해 볼 때, A/X가 낮은 경우에 촉매의 부분적인 환원이 일어나 완전 산화반응에 대한 선택도를 증가시킨다는 Foster[23]와 Wainwright[24]의

주장과도 일치한다고 볼 수 있다.

이상의 결과들로부터 C₁은 o-자일렌으로부터 직접, 또는 부분 산화반응 생성물의 계속적인 산화에 의해 생성됨을 알 수 있다. 또한 o-자일렌의 산화반응에 의해 벤젠이 생성되지 않음으로부터 o-자일렌의 완전 산화반응은 벤젠고리의 파괴를 통하여 이루어짐을 알 수 있다. 그리고 o-자일렌의 부분 산화반응은 다음과 같은 TA-PT-PA의 과정을 거쳐 이루어지는 것으로 생각된다.



3. 2. V 이온의 산화수 변화에 따른 V₂O₅의 활성 변화

일반적으로 산화반응에 대한 산화바나듐의 활성은 V 이온의 산화상태와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 본 실험에 있어서도 V 이온의 산화상태를 변화시켜, 여러가지 산화상태의 산화바나듐의 o-자일렌 산화반응에 대한 활성을 살펴 보았다. 이때 V₂O₅는 반응물인 o-자일렌에 의해서도 쉽게 환원된다는 성질을 이용하여, 몰비 100 : 1의 질소 gas와 o-자일렌 혼합기체를 촉매층에 통과시켜 V 이온의 산화수를 변화시켰다.

Table 2에는 환원처리를 하지 않은 촉매와 환원처리 시간을 달리한 여러가지 환원촉매의 조성과 평균 산화상태를 나타내었다. 환원처리를 하지 않은 촉매의 경우는 산화바나듐이 대부분 V₂O₅의 형태로 존재함을 알 수 있고, 환원된 촉매의 경우는 대부분이 V₂O₄의

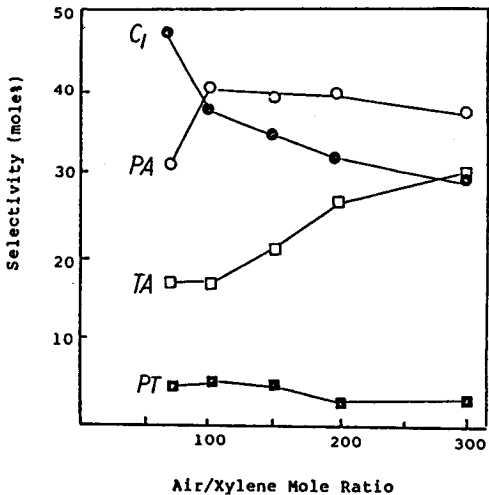


Fig. 6. Selectivities of reaction products as a function of air/xylylene mole ratio (T=400 °C, space velocity=5 l-feed/hr·g-cat).

Table 2. Variation of Oxidation State of V₂O₅(10 wt %) Supported on Al₂O₃ with Pretreatment

| Pretreatment | loaded(wt %) | | | average oxidation state |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| | V ₂ O ₅ | V ₂ O ₄ | V ₂ O ₃ | |
| no-pretreatment | 9.12 | 0.88 | — | V ₂ O _{4.91} |
| (N ₂ + o-xylene):1hr | 0.95 | 8.76 | 0.29 | V ₂ O _{4.06} |
| (N ₂ + o-xylene):2hrs | 0.49 | 9.18 | 0.33 | V ₂ O _{4.02} |
| (N ₂ + o-xylene):3hrs | 0.10 | 9.49 | 0.41 | V ₂ O _{3.97} |

형태로 존재함을 알 수 있다. 그리고 환원처리 시간에 따른 평균산화수의 변화를 보면 1 시간 정도의 환원 처리에 의해서도 많은 양의 V_2O_5 가 V_2O_4 로 변화되었음을 알 수 있고, 그 이상의 계속적인 환원처리에 의해서는 평균산화수의 변화가 크지 않음을 알 수 있다. 이로부터 V_2O_5 의 격자산소가 반응물인 *o*-자일렌과 쉽게 반응함을 알 수 있고, 격자산소 중에서도 적어도 두 종류 이상의 산소가 존재하며 특히 그 중의 한 종류가 산화반응에 직접적으로 참여함을 알 수 있다. 실제로 환원에 의한 V_2O_5 의 IR 스펙트럼의 변화를 나타낸 Fig. 7에서 볼 때, 3 시간의 환원처리에 의해서 1020 cm^{-1} 부근의 $V^{5+}=O$ 특성피크가 거의 나타나지 않는 반면, 820 cm^{-1} 부근의 V-O-V 특성 피크는 크게 변하지 않음으로부터 이 산화반응에는 V=O 형태의 격자산소가 직접적으로 사용됨을 알 수 있다. 그리고 Wachs 등[25]의 연구에 의해서도 V_2O_5 중의 V=O 형태의 격자산소가 산화반응에 직접적으로

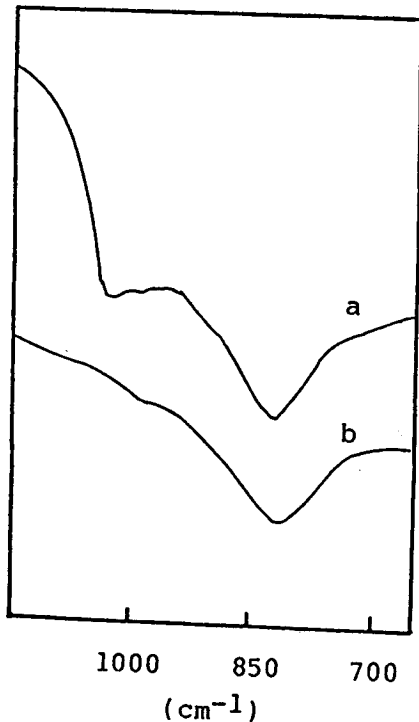


Fig. 7. The variation of IR spectrum of V_2O_5 supported on Al_2O_3 with reduction.
a : fresh V_2O_5/Al_2O_3 , b : reduced V_2O_5/Al_2O_3

참여함이 발표되어 있다.

Table 3 에는 앞에는 나타낸 환원처리에 의해 여러가지 산화상태를 지닌 촉매와 *o*-자일렌 산화반응에 대한 초기활성을 나타내었다. 전체적인 경향을 보면 평균산화수가 낮을수록, 즉 V_2O_4 형태의 산화물이 증가할수록 phthalic anhydride 에 대한 선택도는 낮아지는 반면, C_1 에 대한 선택도가 증가함을 알 수 있다. 이와같은 현상은 V^{4+} 의 비교적 강한 염기성에 의해 V^{4+} 형태의 산화물 촉매표면에는 phthalic anhydride 가 강하게 흡착하기 때문[26]인 것으로 생각된다. 즉 부분 산화반응의 최종 생성물인 phthalic anhydride 의 강한 흡착은 궁극적으로 완전산화로의 가능성을 증가시키게 되고, 따라서 phthalic anhydride 에 대한 선택도는 낮아지고 CO 와 CO_2 에 대한 선택도는 증가하게 된다. 이와 유사한 결과는 naphthalene 의 산화반응에 대한 Ushakova 등[27]의 연구결과에서도 볼 수 있다. 이들의 연구결과에 있어서도 V^{4+} 형태의 산화물이 전체적인 naphthalene 산화반응에 대해서는 높은 활성을 보이지만 생성된 phthalic anhydride 의 계속적인 산화에도 높은 활성을 나타내어 궁극적으로는 이 촉매상에서의 phthalic anhydride 의 수율이 낮음이 발표되어 있다. 이와 같은 V^{4+} 의 특성으로부터 CO 의 CO_2 로의 산화반응에서도 V^{5+} 보다는 V^{4+} 가 더욱 활성이 높음이 설명되고 있다. 즉 CO 도 V^{5+} 보다 V^{4+} 에 더욱 강하게 흡착할 수 있으므로 궁극적으로는 CO_2 로의 산화가 더욱 용이해지게 된다는 것이다[12].

Fig. 8 에는 평균산화수가 다른 세가지 촉매 즉, $V_2O_{4.91}$, $V_2O_{4.06}$, 그리고 $V_2O_{3.97}$ 의 반응시간에 따른 전환율의 변화를 나타내었다. 여기서 보면 평균산화수가 비교적 높은 $V_2O_{4.91}$ 의 경우는 6 시간의 반응동안 거의 일정한 수준의 전환율을 유지하는 반면, 평균 산화수가 낮은

Table 3. Comparison of Product Selectivities given by Various Vanadium Oxides at Different Oxidation State

| average oxidation state | selectivity(mole %) | | | |
|-------------------------|---------------------|------|-----|-------|
| | TA | PA | PT | C_1 |
| $V_2O_{4.91}$ | 16.2 | 40.8 | 5.5 | 37.5 |
| $V_2O_{4.06}$ | 18.5 | 11.2 | 3.5 | 66.4 |
| $V_2O_{4.02}$ | 18.9 | 8.3 | 3.1 | 69.7 |
| $V_2O_{3.97}$ | 19.4 | 6.4 | 2.9 | 71.0 |

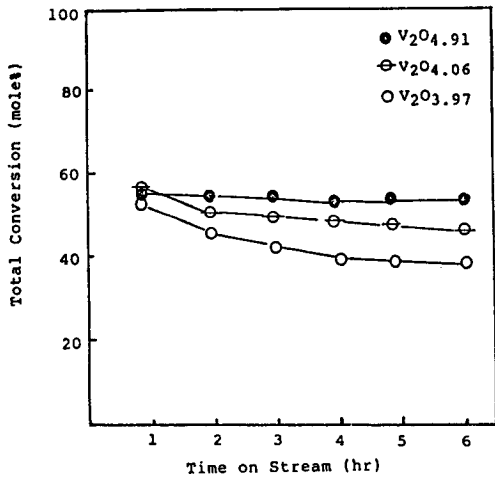
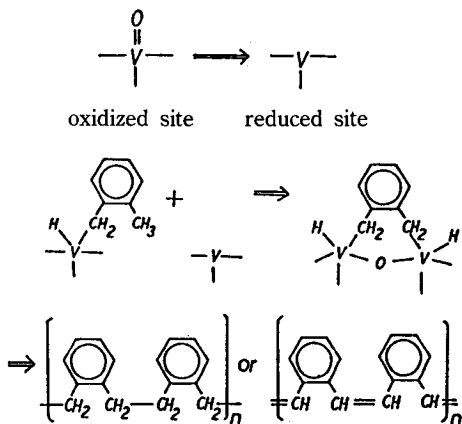


Fig. 8. Total conversion vs. time on stream in reduced and fresh catalysts.

촉매일수록 전환율의 감소가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 평균 산화수가 낮은 촉매일수록 촉매표면에서의 탄소질 형성이 용이하기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 V₂O₅에 있어서는 V=O 형태의 산소가 산화반응에 참여하게 되고 [25], 따라서 환원된 촉매일수록 환원된 흡착점(-V-)의 수가 증가하게 된다. Bond와 Konig[28]의 연구결과에 의하면 환원된 흡착점에서 o-자일렌의 흡착은 메틸기의 분리흡착으로 이루어지며, 특히 인접한 두 개의 환원된 흡착점이 있는 경우는 두 개의 메틸기가 동시에 각 흡착점을 차지할 수 있다. 따라서 이와 같은 흡착은 궁극적으로 촉매표면에서의 탄소질 형성을 위한 precursor인 고분자 형태의 탄화수소를



생성하는 것으로 생각된다. 이와같은 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다[28].

따라서 환원된 촉매일수록 그 표면에 탄소질 형성이 용이하게 되어 반응시간의 경과에 따라 빠른 활성감소를 나타내게 된다. 이와같은 산화수가 낮은 촉매 표면에서의 탄소질 형성은, 일정시간 반응후의 이러한 촉매에 공기만을 통과시켜도 상당시간 동안 CO와 CO₂의 생성이 감지됨으로부터 간접적으로 확인할 수 있었다.

이상의 여러가지 결과들로부터 o-자일렌의 phthalic anhydride로의 부분 산화반응에는 V⁵⁺가 활성이 높으며, V의 평균산화수가 감소할수록 CO와 CO₂에 대한 선택도가 증가하고 비활성화가 빠르다는 것을 알 수 있다.

3. 3. V₂O₅ 촉매에 대한 담체의 영향

여러가지 산화반응 중에서도 특히 o-자일렌의 산화반응에 있어서 담지된 V₂O₅의 활성은 담체에 의한 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다[13].

Table 4에는 담체의 종류를 달리한 V₂O₅ 촉매의 활성을 나타내었다. 여기서 보면 전환율은 알루미늄과 실리카겔 담지촉매가 높았으나, phthalic anhydride에 대한 선택도는 kieselguhr 담지촉매가 가장 높았다. 이러한 결과와 Fig. 2에 나타나 있는 이들 담지촉매의 X-선 회절분석 결과를 비교해 보면, X-선 회절 분석결과에서 결정성 V₂O₅의 특성피크를 높게 나타낸 kieselguhr 담지 촉매의 경우가 phthalic anhydride에 대한 선택도를 가장 높게 나타낸 것을 알 수 있다. 그리고 나머지 세 가지의 담지촉매의 경우에 있어서도 결정성 V₂O₅의 특성피크의 강도를 크게 나타낸 순서와 phthalic anhydride에 대한 선택도를 높게 나타낸 순서가 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

Table 4. Comparison of Conversion and Selectivity for Phthalic Anhydride over Various Supported Catalysts

| catalyst | conversion (mole %) | selectivity for phthalic anhydride |
|---|---------------------|------------------------------------|
| V ₂ O ₅ /kieselguhr | 27.1 | 57.3 |
| V ₂ O ₅ /silica-alumina | 46.4 | 47.3 |
| V ₂ O ₅ /alumina | 55.4 | 40.8 |
| V ₂ O ₅ /silica gel | 59.7 | 33.1 |

일반적으로 V_2O_5 가 담체에 담지된 경우, V_2O_5 는 surface vanadia, 즉 비교적 담체의 표면과 강하게 결합된 V_2O_5 와, 결정성 V_2O_5 를 동시에 형성하는 것으로 알려져 있다[25]. 따라서 Fig. 2의 X-선 회절 분석 결과에서 보면 kieselguhr 담지촉매가 결정성 V_2O_5 를 가장 많이 형성하고 있음을 알 수 있고, 반면에 알루미늄이나 실리카겔 담지 촉매의 경우는 거의 surface vanadia 만을 형성하고 있음을 알 수 있다. 실제로 Yoshida 등[29]의 연구결과에 있어서도 V_2O_5 를 알루미늄이나 혹은 실리카에 담지시킬 경우, 그 담지량이 10 wt % 이하이면 X-선 회절분석 결과에 있어서 결정성 V_2O_5 의 특성피크가 거의 나타나지 않으나, 그 이상의 담지량 특히 20 wt % 이상일 경우에 있어서는 담지량이 증가함에 따라 결정성 V_2O_5 의 특성피크의 강도가 점점 강해짐을 밝히고 있다. 따라서 이러한 사실들로부터 V_2O_5 가 담체에 담지될 경우 그 담지량이 증가함에 따라 V_2O_5 가 담체의 표면과 비교적 강하게 결합할 가능성이 줄어들게 되고 반면에 결정성 V_2O_5 를 형성할 수 있는 가능성이 높음을 예측할 수 있다. 그러므로 본 실험의 결과에 있어서도 다른 담체에 비해 표면적이 극히 작은 kieselguhr 담체의 경우 결정성 V_2O_5 의 형성이 용이하다고 생각된다. 이와같은 담지촉매에 있어서의 결정성 V_2O_5 의 형성과 phthalic anhydride에 대한 선택도와와의 관계를 고려해 볼 때, 담지된 V_2O_5 중에서 phthalic anhydride의 생성에 대해 활성을 높게 나타내는 것은 결정성 V_2O_5 임을 알 수 있다.

Table 5에는 4가지 담지촉매에서의 V의 평균산화수와 반응에 의한 평균 산화수의 변화를 나타내었다. 여기서 보면 반응전 평균산화수가 비교적 높게 나타난 kieselguhr와 실리카 알루미늄나 담지촉매의

경우가 반응에 의한 평균산화수의 감소를 비교적 높게 나타내었다. 이러한 것은 이 두가지 담지촉매의 경우가 비교적 높은 결정성 V_2O_5 의 형성을 보여주고 있고, 또한 결정성 V_2O_5 의 경우는 반응에 참여하여 환원된 다음, 다시 재산화되는 속도가 surface vanadia보다 늦기[25] 때문으로 생각된다. 즉 환원된 결정성 V_2O_5 의 경우는 재산화를 위해 외부로부터 공급되는 산소가 결정성 V_2O_5 의 lattice 사이로 확산해 들어가야 하므로 surface vanadia 보다는 재산화가 다소 힘들어진다.

이상의 결과들로부터 phthalic anhydride의 선택적 생성에는 V_2O_5 의 결정성이 영향을 미침을 알 수 있고, 특히 결정성 V_2O_5 의 형성이 많은 담지촉매의 경우가 phthalic anhydride에 대한 선택도가 높음을 알 수 있다. 또한 결정성 V_2O_5 의 형성이 많은 담지촉매의 경우가 반응에 의한 평균산화수의 감소도 큼을 알 수 있다.

4. 결 론

V_2O_5 촉매에 의한 o-자일렌의 산화반응에 있어서 부분 산화반응은 o-tolualdehyde-phthalide-phthalic anhydride의 경로를 통해 진행되며, 완전 산화반응의 생성물인 CO와 CO_2 는, 비교적 낮은 온도의 조건에서는 o-자일렌으로부터 직접, 그리고 비교적 높은 온도의 조건에서는 phthalic anhydride의 계속적인 산화에 의해 생성되려는 경향이 컸다. V^{5+} 를 갖는 V_2O_5 가 phthalic anhydride에 대한 높은 선택도를 보인 반면, 낮은 산화수의 산화바나듐 촉매는 phthalic anhydride의 계속적인 산화, 즉 완전산화를 증가시켰다. o-자일렌의 phthalic anhydride로의 선택적 산화반응에는 결정성 V_2O_5 가 활성성분임을 알 수 있었고, 따라서 결정성 V_2O_5 를 높게 형성시키는 담지촉매의 경우가 부분산화에 대한 선택도를 높게 나타내었다.

감사의 말

이 논문은 1987년도 문교부 학술연구조성비에 의한 자유공모과제로 선정되어 연구되었습니다.

Table 5. Comparisons of Average Valence State (A.V.) and the Change of A.V. during Reaction* of Various Supported Catalysts

| catalyst | average valence state(A.V.) | change of A.V. during reaction |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| V_2O_5 /kieselguhr | 4.95 | -0.53 |
| V_2O_5 /silica-alumina | 4.93 | -0.39 |
| V_2O_5 /alumina | 4.91 | -0.31 |
| V_2O_5 /silica gel | 4.81 | -0.21 |

* after 4hrs

참고 문헌

1. H. D. Gibbs and C. Conover, Brit. Patent, **119**, 518(1918).
2. W. G. Parks and C. E. Allard, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1162(1939).
3. I. E. Levine, *Chem. Eng. Prog.*, **43**, 168(1947).
4. W. G. Lovell, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2388(1948).
5. I. E. Levine, US Patent, **2**, 653(1953).
6. R. H. Baldwin, C. D. Kalfadelis and C. A. Spiller, US Patent, **3**, 092, 658(1963).
7. P. H. Towle and R. H. Baldwin, *Hydrocarbon Process*, **43**, 149(1964).
8. H. D. Barth, US Patent, **3**, 681, 399(1972).
9. M. S. Wainwright and T. W. Hoffmann, *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 557(1970).
10. H. Schroeder and S. J. Kulpa, US Patent, **4**, 164, 324(1979).
11. J. Barnard and B. M. Sankey, *Combust. Flame*, **12**, 345(1968).
12. M. S. Wainwright and N. R. Foster, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19**, 211(1979).
13. H. Kakinoki, N. Sahara, I. Katama and Y. Aigami, *Shokubai*, **4**, 113(1962).
14. F. Bernardini and M. Ramacci, *Chim. Ind.*, **48**, 9(1966).
15. S. K. Bhattacharyya and I. B. Gualti, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1719(1958).
16. G. Centi, F. Trifiro and G. Poli, *Appl. Catal.*, **19**, 225(1985).
17. M. Niwa and Y. Murakami, *J. Catal.*, **76**, 9(1982).
18. P. H. Calderbank, G. I. Watt and S. N. Ellis, *Intl. Sym. Chem. Reac. Eng.*, Amsterdam(1972).
19. I. F. Boag, D. W. Bacon and J. Downie, *J. Catal.*, **5**, 125(1966).
20. P. Wiseman, "An Introduction to Industrial Organic Chemistry", 2nd ed., Applied Science Publishers, London(1979).
21. J. Ziolkowski and M. Gasior, *J. Catal.*, **84**, 74(1983).
22. T. Vrbaski and W. K. Mathews, *J. Phys. Chem.*, **69**, 457(1965).
23. N. R. Foster, Ph. D. Dissertation, Univ. New South Wales, Kensington, Australia(1978).
24. M. S. Wainwright, Ph. D. Dissertation, McMaster Univ., Hamilton, Canada(1974).
25. I. E. Wachs, S. S. Chan and R. Y. Saleh, *J. Catal.*, **91**, 366(1985).
26. E. I. Andreikov, *Kinet. Katal.*, **17**, 1232(1976).
27. U. P. Ushakova, G. P. Korneichuk and Y. V. Zhigalio, *Ukr. Khim. Zh.*, **23**, 191(1957).
28. G. C. Bond and P. Konig, *J. Catal.*, **77**, 309(1982).
29. S. Yoshida, T. Iguchi, S. Ishida and K. Tarama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 376(1972).