

## 바나듐-몰리브덴-인 혼합산화물촉매상에서 메틸사이클로펜탄, 사이클로펜탄 및 사이클로펜타다이엔의 불균일 부분산화반응 연구

이인화·태범석\*·홍석인

고려대학교 공과대학 화학공학과

\*한국과학기술원

(1987년 10월 28일 접수, 1988년 9월 12일 채택)

## Heterogeneous Catalytic Partial Oxidations of Methylcyclopentane, Cyclopentane and Cyclopentadiene on V-Mo-P Mixed Oxide Catalysts

In Wha Lee, Beom Suk Tae,\* and Suk In Hong

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Korea Univ.

\*KAIST

(Received 28 October 1987; accepted 12 September 1988)

### 요 약

바나듐-몰리브덴-인 촉매의 소성온도 및 시간이 활성과 선택도에 끼치는 영향을 살펴보았다. 촉매는  $V_2O_5$  및  $(NH_4)_3PO_4 \cdot (MoO_3)_{12} \cdot 4H_2O$  (APM)을 활성물질로 하여 옥살산에 녹인 후 감마알루미나와 티타니아(아나타제 형태)에 담지시켜 제조하였다.

제조된 촉매를 시간에 따라 5-30시간동안 소성온도  $400^\circ C$ 에서, 소성온도에 따라  $300^\circ C$ - $700^\circ C$  사이에서 20시간 각각 소성하였다. 촉매의 특성을 살펴기 위하여 비표면적과 열분석, X-선 회절분석, SEM-EPMA 및 화상분석 등을 시행하였다.

광학현미경, SEM-EPMA 분석에 의하여 소성온도가 증가할수록 알루미나 입자가 모여 큰 입자가 생성됨을 알 수 있었으며 소성시간이 길어질수록 바나듐 입자가 고루 퍼짐이 확인되었다. 또한 X-선 회절분석 결과 소성시간에 따라서는 결정구조의 변화가 없었으나 소성온도  $600^\circ C$ 에서 몰리브덴 산화물과 인 산화물로 분해됨을 알 수 있었다. 고정층 반응기에서 반응시킨 결과, 모든 반응물로부터 말레산 무수물이 주생성물로 얻어졌으며 프탈산 무수물, citraconic anhydride, CO,  $CO_2$ 가 부생성물로 얻어졌다.

소성시간이 길어질수록 표면적 감소로 인하여 산화 활성도가 완만하게 감소하였으며 소성시간 20-30시간 사이에서 비교적 큰 폭으로 감소하였다. 소성온도에 따라  $500^\circ C$ 까지 산화 활성도가 서서히 감소하다가  $500^\circ C$  이후에 급격히 감소하였고 선택도는  $450^\circ C$ 까지 증가하였고  $500^\circ C$  이후에 큰 폭으로 감소하였다.

본 실험에서 사용한 모든 반응물에 대하여 가장 좋은 촉매는  $450^\circ C$ 에서 20시간 소성된 촉매임이 밝혀졌다.

**Abstract**— The effects of calcination temperature and calcination time of V-Mo-P catalyst on the catalytic activity and selectivity of maleic anhydride were investigated.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>·4H<sub>2</sub>O (APM) were dissolved in oxalic acid solution as active components and impregnated on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>(anatase).

The prepared catalysts were calcined at 400°C varying from 5 to 30 hours and for 20 hours varying temperature from 300°C to 700°C. All the catalysts were characterized by surface area, XRD, SEM-EPMA, image analysis and thermal analysis.

From the techniques of optical microscopy, such as image analysis and SEM-EPMA, it was confirmed that the particle of alumina grew as the calcination temperature increased. And the XRD results also confirmed that the calcination time had not affected the crystalline structure of catalyst but APM was decomposed to molybdenum oxide and phosphorous oxide at 600°C of calcination temperature.

Through the fixed bed reaction, maleic anhydride was produced mainly from all reactants and phthalic anhydride, citraconic anhydride, carbon monoxide and carbon dioxide were produced as by-products.

As the calcination time increased, the activity decreased mainly due to the reduction of surface area of catalyst. The higher calcination temperature gave the lower activity. Over the 500°C the activity decreased significantly. And the selectivity of MA increased up to 450°C of calcination temperature but decreased rapidly over 500°C of calcination temperature.

The best calcination conditions in this study were temperature of 450°C and time of 20 hours, respectively.

## 1. 서 론

바나듐계 촉매를 이용한 무수말레산의 제조는 현재 벤젠 혹은 C-4 유분을 사용하고 있으나 최근 C-5 유분의 활용방안으로 C-4 유분 대신 C-5 유분을 사용하려는 연구가 촉매 개발을 중심으로 활발히 진행되어 왔다.

C-5 유분을 사용한 기상산화반응은 1935년 Conover [1]에 의하여 처음 시도되었으며 이후 Nagemeguri와 Masumoto[2]가 바나듐-몰리브덴 촉매를, Fujiki 등 [3]이 바나듐-몰리브덴-인 촉매를 사용하여 말레산 무수물을 제조하는 특허를 얻었다.

지금까지 보고된 연구결과는 촉매의 활성성분이 바나듐-몰리브덴-인임을 밝히고 있고 공업화의 가능성을 제시하였으나 높은 수율을 얻는데 목적을 두어 촉매자체에 대한 연구와 제조조건에 관한 언급은 미미하였다[4, 5]. 또한 반응물이 몇몇 포화 혹은 불포화 탄화수소에 국한되어 있어 반응물에 대한 일반성을 찾기 어려운 실정에 있다[6-9]. C-5 유분은 여러 포화 및 불포화 탄화수소의 혼합물이므로 그 활용을 위하여서는 모든 반응물에 대하여 높은 선택성을 갖는 촉매가 요구된다. 이런 조건을 만족하는 촉매를 개발하기 위해서는 촉매의 구성성분은 물론 촉매구조 변화에 영향을 주는 제조조건에 대한 이해가 선행되어야 하므로 이에 대한 연구가 필요하다. 이러한 관점에서 알루미늄과 티타니아에 담지된 바나듐-몰리브덴-인 촉매가 포화 및 불포화 C-5 탄화수소에 대하여 소성조건에 따라 활성 및 선택도가

어떠한 영향을 받는지 살펴보고 촉매 특성과의 상호 관련성을 살펴보고자 하였다. 여기서 얻어진 결과를 토대로 최적의 소성조건과 반응조건을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고정층 반응장치의 유로계를 Fig. 1에 도시하였으며 장치에 대한 설명은 다음과 같다. 반응기는 미세 미분반응기 형태로 길이 20cm, 내경 3/8"인 스테인레스관으로 제작하였다. 반응기는 원통형 전기로에 의하여 가열되며 촉매층의 온도를 기준으로 비례제어기에 의하여 온도가 제어되었다. 반응물은 200°C로 유지된 증발기에 시린지 펌프로 직접 주입되어 예열된 공기흐름 속에서 기화되어 혼합기 안에서 2차공기와 혼합된 후 반응기로 유입되도록 하였다. 반응생성물은 8-port valve를 통과하여 냉각포집기를 거치며 유기물은 응축되고 가스성분은 배출되었다. 반응기 입구와 출구의 기체는 on-line으로 가스크로마토그래피에 의하여 분석되었으며 냉각포집기에 잡힌 유기성분은 IR, NMR, GC-MS로 분석하였다.

### 2-2. 촉매제조 및 사용시약

촉매는 합침법에 의하여 제조하였다. 난용성의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 6g을 환원제인 옥살산을 넣어 분해시킨 후 미리 제조한 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>·4H<sub>2</sub>O 13.35g을 넣고 충분히

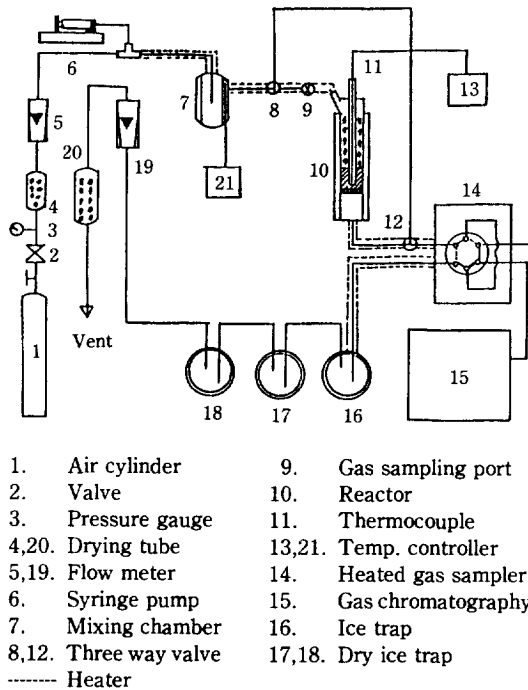


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

히 교반하였다. 지지체인  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  8.6g과  $\text{TiO}_2$  34.8g을 넣고 90분간  $60^\circ\text{C}$ 로 물을 증발시켰다. 적당한 점도가 되면 유리판에 얇게 펴서  $110^\circ\text{C}$  oven에서 24시간 건조시킨 후 크기를 5/10 mesh로 선별하였다. 반응용으로 선별된 촉매는 소성온도 및 시간에 따라 각각 공기의 흐름 속에서  $400^\circ\text{C}$ 에서 20시간 소성시켰다.

반응물인 사이클로펜타디엔은 Aldrich사 제품의 95% 디사이클로펜타디엔을  $170^\circ\text{C}$ 에서 분해하여 사용하였으며, 사이클로펜탄은 동경화성의 특급시약을, 메틸사이클로펜탄은 호성석유화학(주)의 97% 순도 제품을 사용하였다. 생성물의 정성분석을 위해 말레산 무수물, citraconic anhydride, 프탈산 무수물 등은 Junsei 특급시약을 사용하였다.

촉매의 활성성분인  $\text{V}_2\text{O}_5$ 는 Junsei 특급시약을 사용하였으며 ammonium phosphomolybdate는 Matheson Coltman and Bell사 제품의  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 DSP 제품  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 로 제조하였다. 지지체인  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 United Catalyst사 제품을 사용하였다.

2-3. 분석기기

반응물의 분석은 C-R1B 적분기가 부착된 Packard

437 가스크로마토그래프를 8-port valve을 이용하여 on-line으로 연결하여 사용하였다. 유기생성물의 분석은 NMR(Varian FT-80A)과 IR(Perkin-Elmer Model-735)를 사용하였고 GC-Mass(Hewlett Packard Model 5985A)을 이용하여 최종적으로 반응생성물을 확인하였다. 유출가스중의 CO 농도는 National Draeger사의 Ecolyzer CO analyzer를 이용하였고  $\text{CO}_2$ 의 농도는 Shimadzu GC-10A로 분석하였다. 생성물의 녹는 점 특성은 Mettler FP-61로 측정하였다.

촉매의 비표면적은 Micromeritics사의 model 2100 E로 측정하였으며 촉매의 결정구조 확인은 Rigaku사의 Geigerflex D/max series X-ray Diffractometer을 이용하였다.

촉매표면의 미시적 분석을 하기 위하여 Union사의 진공광학현미경을 이용하였고 촉매표면의 반점의 크기 변화는 Konton computer의 software를 이용하여 화상분석하였다. SEM-EPMA 사진은 Hitachi HMX-ED를 이용하여 촬영하였다.

2-4. 실험방법

촉매 4cc를 반응기에 채우고 그 위에 석영유리 10cc를 채워 예열물질로 삼았다. 반응물과 공기의 몰비는 폭발범위에 들지 않도록 0.61%를 유지하였으며 공간속도는  $5000/\text{hr}$ 가 되도록 하였다. 반응온도는  $200^\circ\text{C}$ 에서  $475^\circ\text{C}$ 까지  $25^\circ\text{C}$ 씩 증가시켰으며 촉매층 중간에서 온도를 검출하였다.

반응물과 고체 생성물의 정성분석은 표준물질과 머무름시간을 비교하여 시행하였으며, 다시 냉각 포집된 생성물을 GC-MS로 분석 확인하였다. 가스크로마토그래피의 조업조건을 Table 1에 표시하였다.

유출 가스중의  $\text{CO}_2$ 의 양을 측정하기 위한 가스크로마토그래피의 운전조건은 Table 2와 같다.

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

Column	: stainless steel 1/8" x 6 ft TENAX-GC 80/100 mesh
Detector type	: FID
Oven temperature	: $100^\circ\text{C}$ to $300^\circ\text{C}$ , $10^\circ\text{C}$ rise/min
INJ., DET. temperature	: $300^\circ\text{C}$
Carrier gas	: $\text{N}_2$ 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

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 소성시간 및 소성온도가 촉매 표면적에 미치는 영향

촉매제조 조건 및 비표면적을 Table 3에 표시하였다. 소성온도 400°C에서 5, 10, 20 및 30시간 이상 소성시킨 촉매는 소성시간이 길어짐에 따라 표면적이 26 m<sup>2</sup>/g에서 8 m<sup>2</sup>/g으로 직선적으로 감소하였다. 또한 200°C-700°C에서 20시간 소성시킨 촉매는 200°C-350°C 사이에서 54 m<sup>2</sup>/g에서 22.5 m<sup>2</sup>/g으로 표면적이 급격히 감소하였고 350°C-600°C 사이에서는 그 감소폭이 둔화되었다가 700°C에 이르러 8 m<sup>2</sup>/g으로 감소하였다. 이러한 결과로부터 소성온도에 의하여 촉매의 표면적

**Table 3. Calcination condition and surface area of V-Mo-P catalysts**

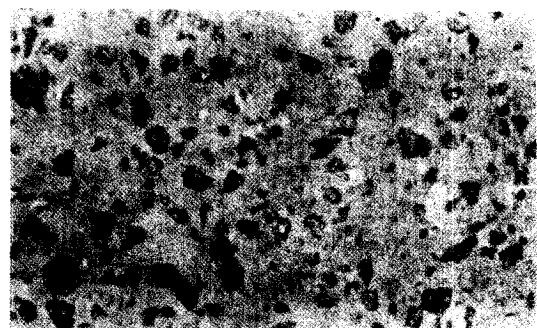
catalyst number	calcination condition		surface area m <sup>2</sup> /g
	Time (hr)	Temp. (°C)	
R1	5	400	26
R2	10	400	24
R3	20	400	21
R4	30	400	18
R5	20	200	54
R6	20	300	43
R7	20	350	22.5
R8	20	400	21
R9	20	450	20.4
R10	20	500	17.5
R11	20	600	16
R12	20	700	8

Note) Temp.: calcination temperature  
V:Mo:P = 1:2.5: 0.05

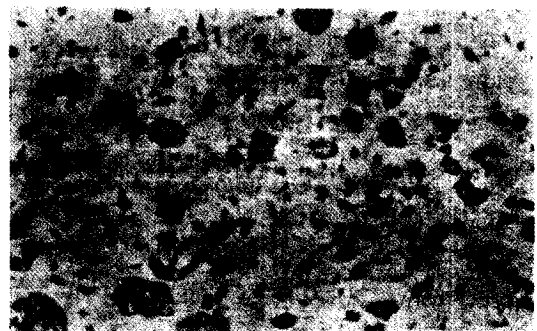
이 큰 영향을 받을 수 있었고 소성온도가 일정하고 소성시간이 길어지면 촉매의 구조적 변화가 시간에 따라 계속 진행됨을 알 수 있었다. 또한 표면적의 변화가 심한 350°C와 600°C를 변곡점으로 촉매의 특성이 크게 변화하고 있음을 시사하였다.

#### 3-2. 광학현미경, SEM-EPMA 및 X-선 회절분석

소성조건에 따라 촉매표면구조에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 각 촉매표면을 광학현미경으로 관찰한 결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 표면에 검은색의 반점이 분포되어 있었고 이 반점의 크기는 소성시간에 따라 변화함이 관찰되었다. 정확한 분석을 위하여 반점 크기에 대하여 화상분석을 시행한 결과 Fig. 3과 4에서 나타난 바와 같이 소성온도가 증가하였거나, 소성시간이 경과됨에 따라 큰 반점의 수효가 증가함을 알 수 있었다. 그러나 전체 면적에서 반점이 차지하는 면적비는 20% 정도를 유지하였다. 이러한 결과로부터 소성시간과 온도의 증가에 따라 작은 반점이 모여 점차 큰 반점으로 형성되어 감을 알 수 있었다. 광학현미경 사진



×100 10 hrs 400 °C calcination  
100 μm



×100 30 hrs 400 °C calcination

**Fig. 2. Photographs of optical microscopy of calcined catalysts.**

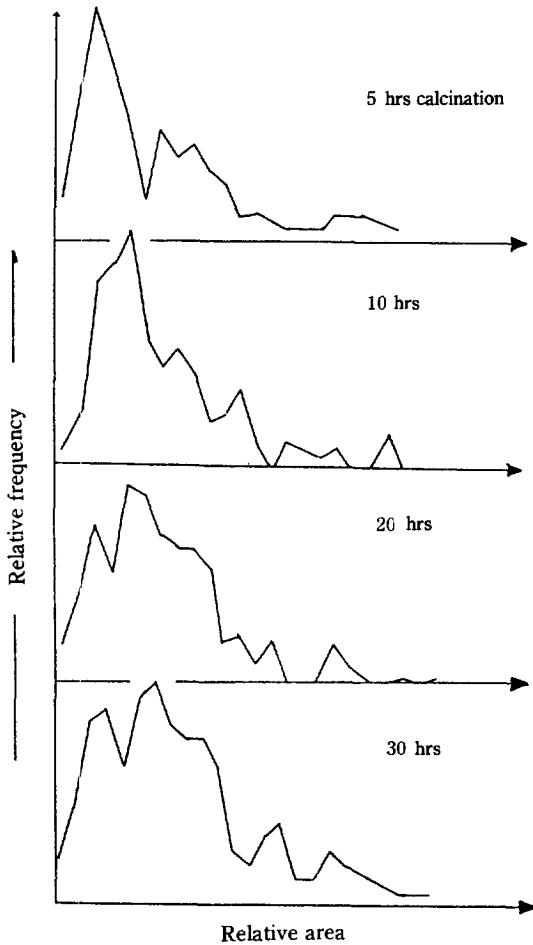


Fig. 3. Relative area distribution of spots as a function of calcination time at 400°C.

에서 나타난 검은 반점의 성분을 분석하기 위하여 SEM-EPMA를 시행하였다. 이 결과 Al이 집중적으로 모여 반점을 형성하고 있었고 그 바탕에는 Ti가 분포되어 있음을 알았다. 소성시간을 달리한 촉매에 대하여 반점과 그 주위의 바나듐 분포를 분석한 결과 바나듐은 Al, Ti과 달리 전면에서 걸쳐 비교적 고르게 분포되어 있었다. 그러나 소성시간이 5-20시간인 촉매는 바나듐이 Al 부분에 더 집중되어 있었고, 소성시간이 20-30시간인 촉매에서는 반점과 바탕의 구별이 없이 바나듐 분포가 일정하였다.

소성시간과 소성온도가 촉매의 결정구조에 미치는 영향을 살펴기 위하여 X-선 회절분석을 시행하였다. 이 결과 소성시간에 따라 촉매의 결정구조는 변하지 않았으나 소성온도의 증가에 따라 결정구조가 변화하였다.

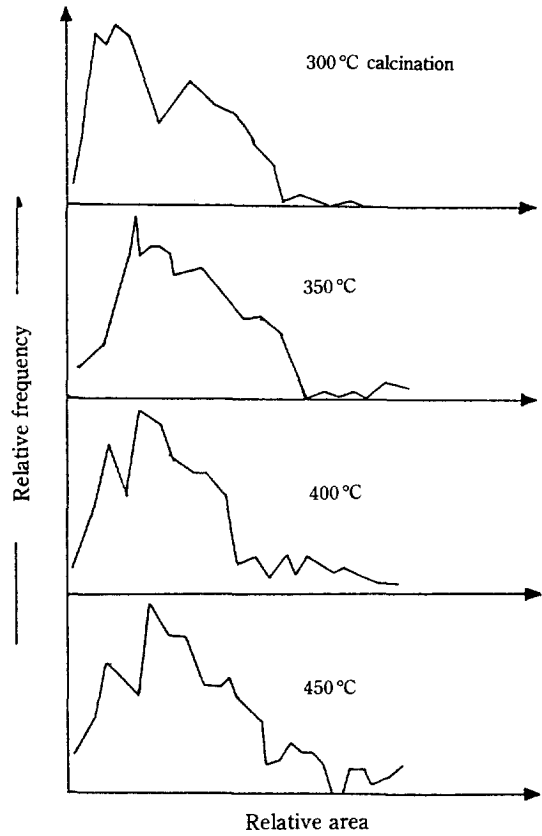


Fig. 4. Relative area distribution of spots as a function of calcination temperature for 20 hours.

Fig. 5는 소성온도 450°C와 600°C에 대한 X-선 회절분석 결과인데, 소성온도 450°C 촉매에서는 APM의 peak가 나타났으나, 소성온도 600°C 촉매에서는 APM의 peak가 사라지고 새로운 MoO<sub>3</sub>의 peak가 나타났다. 이는 APM이 MoO<sub>3</sub>와 인산화물로 분해되었고, 인산화물은 존재량이 상대적으로 작았기 때문에 peak가 나타나지 않는 것으로 볼 수 있었다.

### 3-3. 반응생성물의 정성분석

반응이 시작된 후 1시간이 경과하면 냉각 포집기의 입구에 하얀 침상의 결정이 생성되었다. 이 침상의 녹는 점은 54°C였으며 IR과 NMR (CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub>)로 분석한 결과 말레산 무수물로 판명되었다. 냉각 포집기에 포집된 생성물은 GC-MS로 분리·분석한 결과 주생성물이 말레산 무수물임을 거듭 확인하였다. 부생성물은 메틸사이클로펜탄의 경우 citraconic anhy-

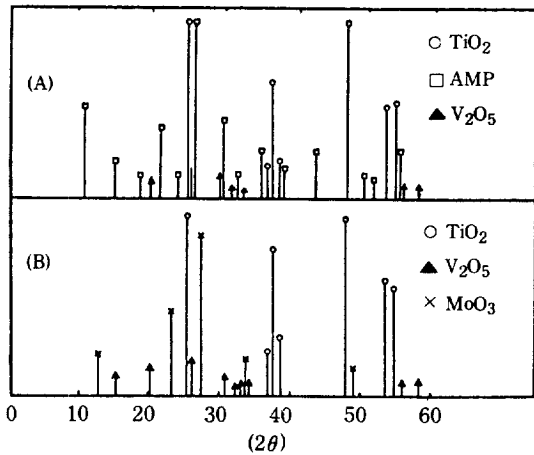


Fig. 5. XRD patterns of V-Mo-P catalyst calcined at 450°C(A) and 600°C(B).

dride, 사이클로펜탄은 프탈산 무수물이었다. 사이클로펜타다이엔의 경우 많은 부생성물이 생성되었는데 이들 유기생성물을 GC-MS로 분석한 결과 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 초산, citaconic anhydride, cyclopentadione, furan, pyranone, indanone 등이었다. 그러나 반응온도가 높아질수록 말레산 무수물, 프탈산 무수물 이외의 고체 부반응물은 거의 생성되지 않았고 가스 성분인 CO와 CO<sub>2</sub>의 생성이 증가하였다. 이는 부분산화반응과 완전산화반응이 경쟁반응이므로 높은 반응온도에서 열적 안정도가 낮은 고체 부생성물이 CO와 CO<sub>2</sub>로 분해되었기 때문인 것으로 보였다.

3-4. 촉매의 소성조건이 반응에 미치는 영향

각 촉매에 대하여 반응물 농도 0.61몰%, 공간속도 5000/hr에서 반응온도를 변화시키며 결과를 관찰하였다. 각 반응물에 대한 반응결과는 다음과 같았다.

3-4-1. 메틸사이클로펜탄의 반응

소성시간을 달리한 R1-R4 촉매에 대하여 반응온도를 200°C-450°C까지 25°C 차이로 유지하며 메틸사이클로펜탄을 반응시켜 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다. 촉매의 소성시간이 5, 10, 20 및 30시간으로 길어질수록 같은 온도에서 전환율이 감소하는 경향을 보였다. 95% 전환율이 얻어지는 온도는 5시간 소성시킨 촉매의 경우 375°C이었으며, 30시간 소성시킨 촉매는 450°C이었다. 결과적으로 소성시간이 길어질수록 촉매의 산화반응에 대한 활성이 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 소성시간에 따라 촉매의 결정구조 변화가 없었던 점으로 미루어 보아 촉매 표면의 활성점 감소가 주된

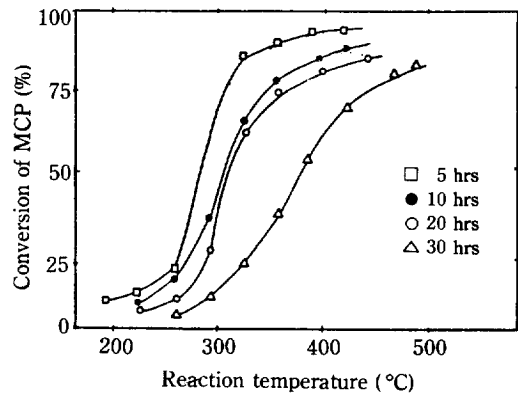


Fig. 6. Effects of calcination time on conversion of MCP at fixed calcination temperature of 400°C.

MCP: methylcyclopentane

원인으로 보였다. 담지된 바나듐은 담지비율이 1.5% (atomic ratio)에서 표면에 단일층을 형성하므로 [11, 12] 본 실험에서 사용한 촉매의 바나듐 담지비율 8.76%에서는 담체 표면에 여러 겹의 바나듐층을 형성하고 있어 표면적 감소는 바나듐층의 증가를 가져와 결과적으로 활성점의 감소를 가져온 것으로 생각되었다.

소성시간을 20시간으로 고정하고 소성온도를 변화시켜 제조된 R6-R12 촉매로 반응시킨 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 이때 촉매의 소성온도가 증가할수록 같은 반응온도에서의 전환율이 감소하는 경향을 보였다. 반응온도 350°C에서 소성온도 500°C 촉매는 55%, 소성온도 600°C 촉매는 15%의 전환율을 보여, 소성온도 400°C 및 450°C 촉매의 같은 반응온도에서 80%의 전

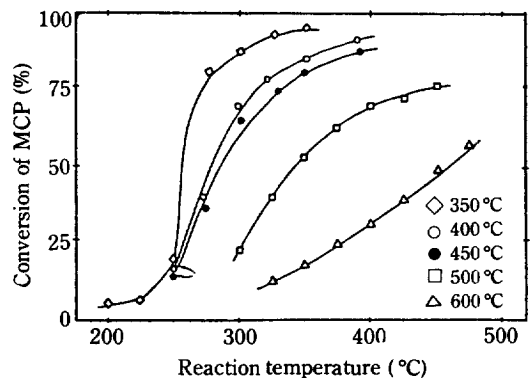


Fig. 7. Effects of calcination temperature on conversion of MCP for a fixed calcination time of 20 hours.

MCP: methylcyclopentane

환율에 비교하여 불 때 소성온도가 500°C 이후에서 촉매의 산화 활성도가 크게 저하됨을 알 수 있었다. 이러한 소성온도에 따른 산화 활성도의 변화는 소성시간에 의한 변화와 비교하여 불 때 더욱 현저한 것이었다. 이는 소성시간에 의한 표면적의 감소폭이 5-10시간 사이에서 8 m<sup>2</sup>/g, 소성온도 350°C-600°C 사이에서 6.5 m<sup>2</sup>/g이었던 것으로 미루어 소성온도 증가에 의한 산화 활성도 감소는 표면적의 감소 뿐 아니라 고온 소성에 따른 ammoniumphosphomolybdate (APM)의 열분해와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 상호작용에 기인한 것으로 생각할 수 있었다. Saleh 등[13]에 의하면 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 TiO<sub>2</sub>와의 고체 반응 시작온도는 650°C 이후이므로 소성온도 450°C-600°C 사이에서는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 상호작용은 일단 배제할 수 있었다. 그러나 X-선 회절분석의 결과 (Fig. 5)에서 APM는 600°C에서 이미 MoO와 인산화물로 분해되었으므로 APM의 분해가 촉매의 산화 활성도의 저하를 초래하여 결과적으로 같은 반응온도에서의 전환율 감소를 가져왔다고 볼 수 있었다.

Fig. 8에 도시한 반응온도에 따른 말레산 무수물 (MA)의 선택도 변화 역시 소성온도에 따라 크게 변화하였는데 소성온도 450°C까지는 선택도가 42%까지 증가하다가 소성온도 600°C에 이르러 32%로 감소하였다. 소성온도 450°C 이하인 촉매에서는 전환율은 높았으나 MA의 선택도가 감소한 이유는 낮은 소성온도의 촉매는 완전 산화반응이 우세하여 CO 및 CO<sub>2</sub>의 생성이 증가하였기 때문이었다. 이러한 결과로 비추어 불 때 MA 생성에 가장 유리한 소성온도는 450°C로 결론 지을 수 있었다.

3-4-2. 사이클로펜탄의 반응

반응물로 사이클로펜탄 (CP)을 사용하고 R1-R4 및

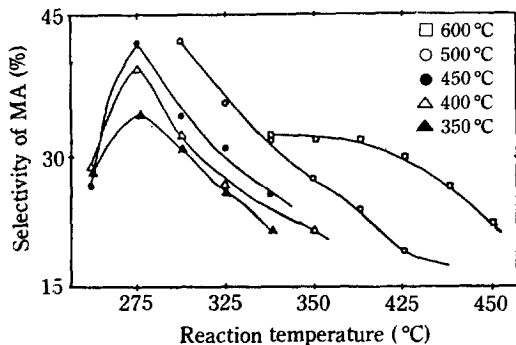


Fig. 8. Effects of calcination temperature on selectivity of MA for MCP.  
MCP: methylcyclopentane  
MA: maleic anhydride

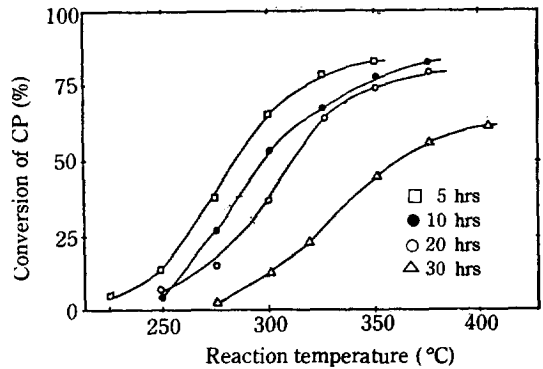


Fig. 9. Effects of calcination time on conversion of CP at fixed calcination temperature of 400°C.  
CP: cyclopentane

R6-R12 촉매를 사용하였을 때 반응온도에 따른 전환율의 변화를 Fig. 9와 10에 각각 도시하였다. 여기서 나타난 바와 같이 CP의 경우도 메틸사이클로펜탄의 반응 결과와 같이 소성시간이 증가할수록 전환율이 감소하였고 소성온도에 따라 500°C-600°C 사이에서 전환율의 감소폭이 컸다. 이러한 유사성은 MCP와 CP가 같은 포화 탄화수소인 것에 기인한다고 볼 수 있었다. 소성 시간과 온도에 따른 전환율이 CP의 경우가 MCP에 비하여 더욱 큰 폭으로 감소하였는데 이는 반응물의 화학구조가 다르다는 것에서 그 이유를 찾을 수 있었다. 즉 메틸기가 붙어있는 MCP가 흡착이 용이하여[14] 결과적으로 산화반응에 유리하다고 볼 수 있었다. 그러나 말레산 무수물의 선택도에 있어서는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 450°C에서 소성된 촉매가 반응온도 320°C부근에서 55%까지 증가하였는데 이는 MCP의 최고치에 비하여 13% 정도 높아진 것이었다. 이와같은 결과로

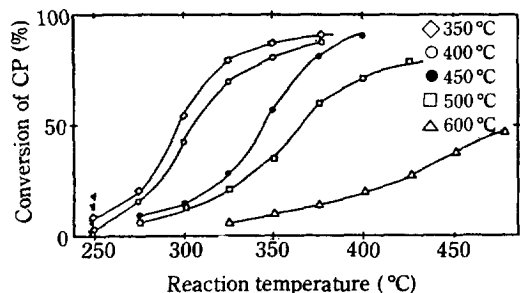
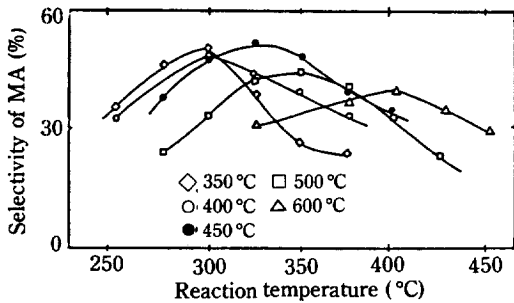


Fig. 10. Effects of calcination temperature on conversion of CP for a fixed calcination time of 20 hours.  
CP: cyclopentane



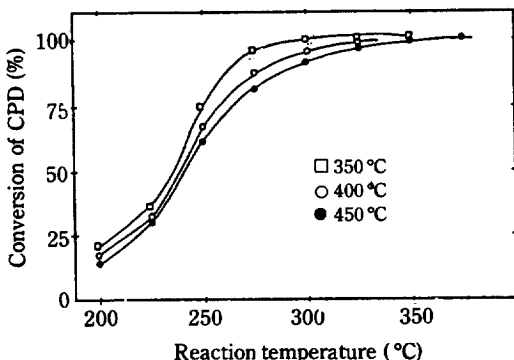
**Fig. 11. Effects of calcination temperature on selectivity of MA for CP.**  
 CP: cyclopentane  
 MA: maleic anhydride

불 때 CP가 MA의 생성에 있어서는 완전 산화반응이 용이한 MCP에 비하여 말레산 무수물 생성에 더 유리한 반응물이라 할 수 있었다.

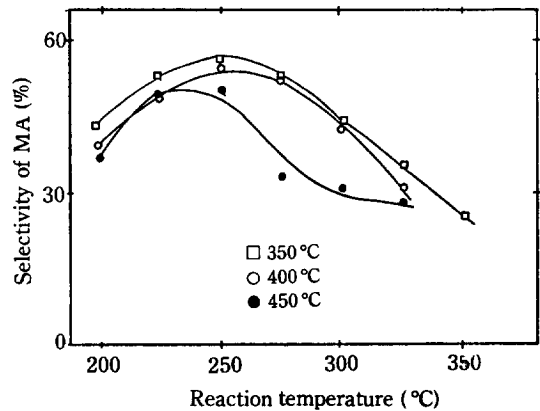
3-4-3. 사이클로펜타다이엔의 반응

불포화 탄화수소인 사이클로펜타다이엔을 반응물로 하고 소성온도를 변화시킨 R7-R9 촉매상에서의 전환율을 반응온도에 따라 Fig. 12에 도시하였다. 이때 전환율의 변화는 앞서의 포화 탄화수소인 메틸사이클로펜탄과 사이클로펜탄의 경우와 같이 소성온도가 증가할수록 감소하였으나 그 감소폭이 매우 작았고 반응온도 320°C에서 전환율이 95-100%에 도달하였다. 이는 사이클로펜타다이엔의 구조가 이중 결합이 conjugated되어 있어 Diels-Alder 반응에 유리하므로 여러 부반응이 낮은 온도에서 쉽게 일어나 전환율의 증가에 기여한 것으로 생각할 수 있었다.

Fig. 13에 말레산 무수물의 선택도를 반응온도에 따라 도시한 결과, 소성온도에 따른 선택도 차이는 소성



**Fig. 12. Effects of calcination temperature on conversion of CPD for a fixed calcination time of 20 hours.**  
 CPD: cyclopentadiene



**Fig. 13. Effects of calcination temperature on selectivity of MA for CPD.**  
 CPD: cyclopentadiene  
 MA: maleic anhydride

온도 350°C-450°C 사이에서 증가하여 소성온도가 450°C인 촉매에서 57%의 비교적 높은 선택도를 보였다. 소성온도가 450°C 미만에서는 산화 활성도가 커서 높은 전환율은 얻을 수 있었으나 완전 산화반응이 경쟁적으로 많이 일어나 부분 산화반응에는 오히려 소성온도 450°C가 유리함을 알 수 있었다.

4. 결 론

1.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>에 담지된 V-Mo-P의 혼합산화물 촉매는 소성조건에 따라 활성 및 말레산 무수물의 선택도가 크게 변화하였는데 소성시간에 따라서는 표면적 감소에 기인하는 활성점의 감소가 주된 원인이며 소성온도에 따라서는 표면적 감소와 함께 500°C-600°C 사이에서 APM이 MoO<sub>3</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 분해되었기 때문이었다.

2. 반응물에 따라 포화 및 불포화 탄화수소의 반응결과가 달랐다. 포화 탄화수소는 반응온도 350°C 부근에서 전환율 95%에 도달하였고 부생성물은 프탈산 무수물과 citraconic anhydride이었다. 불포화 탄화수소인 사이클로펜타다이엔의 경우 반응온도 300°C 부근에서 95% 이상의 전환율이 얻어졌고 부생성물도 7개 이상 생성되었다. 반응온도가 320°C 이상이 되면 부생성물은 프탈산 무수물 이외에는 극히 작은 양만이 생성되었다. 이와같은 결과를 종합하여 최적 반응온도를 350°C로 제안하였다.

3. 최적 촉매는 450°C에서 20시간 소성시킨 촉매였으며 이때의 표면적은 20.4 m<sup>2</sup>/g이고 말레산 무수물의

최대 수율은 반응물에 따라 40-50%이었다.

## 감 사

본 연구는 학술진흥재단의 연구비 지원으로 이루어진 연구결과와 일부입니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Conover, C.(Monsanto Co): U.S. Patent, 2079490 (1937).
2. Nagemeguri, N. and Matsumoto, M.: Japanese Patent, 5710665 (1957).
3. Fujiki, T.: Japanese Patent, 7440207.
4. Yamammotoh, A.: *Sekita Gakkai Shi.*, **15**(11), 932 (1972).
5. Ikawa, T.: Japanese Patent, 7429165.
6. Dziluuma, E.: *Prep. of Cat., Proc. Int. Symp.* **87** (1976).
7. Strojny, E.J., Friedli, H.R., and Wing, M.S.: U.S. Patent, 4113745 (1978).
8. Romon, A. Mounti: U.S. Patent, 4197269 (1978).
9. Kol tsov, S.I.: *Kinet. Katal.*, **21**(2), 550 (1980).
10. Honicke, D.: *Appl. Catal.*, **2**, 177 (1982).
11. Van Hengstum, A.J., Van Ommen, J.G., Bosch, H., and Gelling, P.J.: *Appl. Catal.*, **8**, 369 (1983).
12. Wachs, I.E., Saleh, R.Y., Chan, S.S., and Chersich, C.C.: *Appl. Catal.*, **15**, 339 (1985).
13. Saleh, R.Y., Wachs, I.E., Chan, S.S., and Chersich, C.C.: *J. Catal.*, **98**, 102 (1986).
14. 정지훈, 이인화, 홍석인 : 고려대학교 생산기술연구소 논문집 통권 24호, **57**,(1988).