

바나듐-몰리브덴-인 혼합산화물 촉매상에서 1-펜텐과 시클로펜텐
혼합물의 선택적 산화반응

김영호, 양현수

충남대학교 대학원 공업화학과

Selective Oxidations of Mixed 1-Pentene and Cyclopentene on
a V-Mo-P Mixed Oxide Catalyst

Young H. Kim, Hyun S. Yang

Dept. of Industrial Chemistry, Graduate School, CNU, Taejon

서론

나프타 수증기 분해 공정에 의해 부산물로 얻어지는 C₅-유분은 기능화하기 쉬운 물질인 monoolefins과 diolefins을 다량 함유하고 있다[1]. 그러나 이소프렌을 제외한 다른 C₅-유분들은 화학적 활용없이 단지 연료로 이용되어져 왔다. 이 이유는 C₅-유분 각각의 물리적 성질들이 매우 유사하여 각 성분으로의 분리가 어려울 뿐만 아니라 각 성분으로 분리하는 방식은 매우 비경제적이기 때문이다. 따라서 C₅-유분의 실용화 방안으로서 C₅-유분의 분리를 거치지 않고 통합적으로 연속 단위 공정에 의해 활용하는 방법이 가치가 있다.

독일의 Griesbaum 교수와 Hönicke 교수[2]에 의해 제안된 C₅-유분의 통합적 활용을 위한 개념은 1) C₅-유분중의 diolefins을 monoolefins로 전환하는 선택적 수소화 반응후, 2) 연속적으로 branched olefins과 메탄올과의 반응에 의해 TAME(tert-amyl-methyl-ether)를 제조한다. 3) TAME 제조후 남아있는 C₅-raffinate는 추출 증류에 의해 olefins와 paraffins로 분리하고, 4) 분리된 olefins을 모두 선택적 산화반응공정에 도입하여 무수 말레인산(MA)과 무수 프탈산(PA)을 제조하는 것이다[3,4]. 위의 1)과 2) 공정이 현재 독일에서 개발되었으며, TAME 와의 분리후 남아있는 C₅-raffinate에는 54%의 monoolefins이 함유되어 있으며, monoolefins의 성분은 1-펜텐, 2-펜텐 및 시클로펜텐으로 구성되어 있다[5]. 여기서 monoolefins 내의 성분들을 개별적으로 분리하여 활용하고자 하면 분리및 정제의 어려움이 수반되기 때문에, 혼합물 모두를 산화반응 공정에 이용하는 방법이 효율적이다. 이러한 관점에서 불균일 촉매계 위에서 산화반응 동안 혼합물내 각성분들 사이의 상호작용이 먼저 규명되어야만 한다.

본 연구에서는 이를 목적으로 V-Mo-P 혼합산화물 촉매상에서 1-펜텐과 시클로펜텐 혼합물의 혼합비를 변화시키며 반응특성을 관찰하고, 1-펜텐과 시클로펜텐 반응물 사이의 상호작용을 규명하고자 하였다.

실험

1. 실험장치 및 방법

반응시 필요한 공기의 양(흐름속도)은 GHSV를 기준으로 결정한 값을 사용하였으며, 공기는 건조관을 통과하여 혼합기로 도입하였다. 다른 한편, 반응이 진행되는 동안 반응물들의 흐름을 일정하게 하기 위해 일정한 양의 질소를 포화기(포화기에는 반응물이 채워져 있으며 약 -20°C 의 온도로 유지되고 있음.)를 지나 혼합기로 도입하였다. 반응물과 공기의 혼합물은 예열기에서 거의 반응온도까지 예열되며, 예열된 기체는 석영유리 입자들과 3.6g(3ml)의 촉매가 충전된 반응기를 따라 통과하였다. 반응후 유출되는 생성물중에 유기물은 냉각포집관을 통과하게 함으로써 응축시켜 수집하고, 남은 기체 성분은 현대의 on-line GC를 통과하도록 하여 CO 및 CO₂를 정량적으로 분석하였다. 반응물과 유기생성물의 분석은 촉매층을 통과하기 전과 후 다른 현대의 on-line GC 분석에 의해 측정함으로써 구하였다. 그리고 각각의 생성물 확인을 위해 냉각포집관에서 얻어진 생성물들의 GC/MS 분석을 행하였다.

이 연구에서는 반응물의 조성을 정확히 조절하기 위하여 선택적 산화반응 조건과 동일한 조건하에서 먼저 완전 산화반응을 수행하였다. 반응물은 450°C 와 CuO/Cr₂O₃ 촉매위에서 완전 산화되어 CO₂와 H₂O를 생성하였다. 반응후 냉각 포집관에서 H₂O를 분리하였고 on-line GC에 의해 CO₂의 조성을 구하였다. 반응물의 조성은 CO₂의 조성을 기준으로 하여 계산하였다.

2. 촉매의 제조 및 특성분석

촉매는 함침법에 의해 제조했다. 1 liter 비이커에 증류수를 넣고 70°C 로 가열한 후, 교반시키며 V₂O₅ 분말의 원하는 양을 현탁시켰다. 그때 oxalic acid(C₂H₂O₄ · 2H₂O) 분말을 매우 천천히 첨가해주며, 발생가스의 비산을 주의 깊게 조절했다. V₂O₅ 화합물이 완전히 용해된 후, 원하는 양의 ammoniumphosphomolybdate, TiO₂ (anatase) 분말 및 γ -Al₂O₃ 분말을 차례로 첨가하였다. 그리고 연속적으로 점성이 있는 물질로 될때까지 격렬한 교반에 의해 물을 증발시켰다. 이 점성이 있는 물질을 유리판 위로 옮긴 후 170°C 에서 24시간 동안 건조시켰다. 여기서 얻어진 물질을 분쇄시키고 직경 1.0-1.5mm 크기의 입자만을 분리하였다. 마지막으로 이 크기의 입자들을 air를 흘려주며 400°C 에서 17 시간동안 하소시켜 TiO₂/ γ -Al₂O₃ 담지된 V-Mo-P 혼합 산화물 촉매를 제조했다. 촉매의 특성분석 결과, 활성화합물인 V:Mo:P의 원자비는 41.6%:53.9%:4.5% 였다. 촉매의 비표면적은 Strohlein Instruments, Areameter II BET 표면적 측정장치로 측정하였고, porosity는 Micromeritics, Autopore II 9220 Hg-Porosimeter에 의해 측정하였다. 그 결과 촉매의 비표면적은 14.82 m²/g이고, 촉매의 specific pore volume은 0.19 Cm³/g 이었다. 그리고 이 촉매의 기공은 0.15 μm 와 0.3 μm pore dia. 사이에서 관찰되었으며, mean pore dia.는 0.21 μm 였다. 촉매의 bulk density는 10ml 메스 실린더를 이용하여 측정했으며, 그 결과는 1.2g/Cm³ 이었다.

결과 및 토론

혼합물 산화반응에서 1-펜텐과 시클로펜텐 사이의 상호작용을 확인하기 위하여, 상호작용이 일어나지 않을 때의 이론적인 전환율과 선택성을 계산할 필요가 있다. 이를 위해 다음의 두 가정이 도입되었다.

1. 혼합물에서 1-펜텐과 시클로펜텐의 전환율은 개별적인 산화반응들에서의 전환율과 같다.
2. 혼합물 산화반응과 개별적인 산화반응들에서 생성물 i 로 전환된 한 조성의 분율은 같다.

위의 가정을 따라 혼합물의 전환율(U_{mix})과 생성물 i 의 선택성(S_i)은 다음의 (1)식과 (2)식으로부터 얻어진다.

$$U_{mix} = U_1^* \cdot f_1 + U_2^* \cdot (1-f_1) \quad (1)$$

$$S_i = \frac{U_1^* \cdot S_{i,1}^* \cdot f_1 + U_2^* \cdot S_{i,2}^* \cdot (1-f_1)}{U_1^* \cdot f_1 + U_2^* \cdot (1-f_1)} \quad (2)$$

여기서 *는 두 반응물의 개별적인 산화반응으로부터 얻어진 결과이며, f_1 은 혼합물 내 조성 i 의 분율이다.

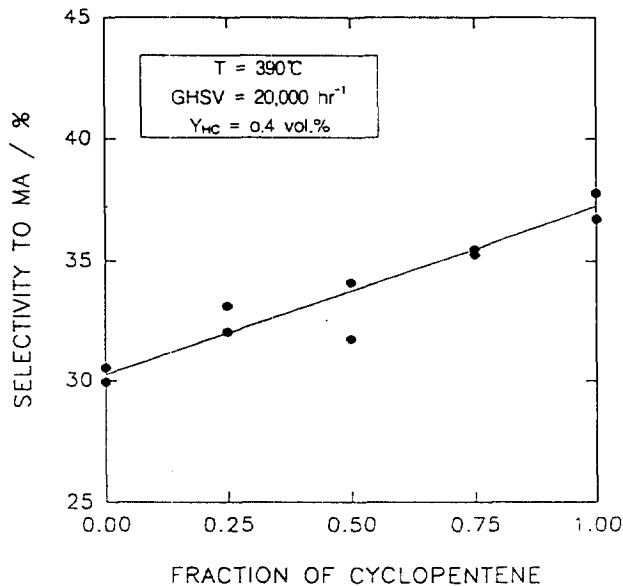


Figure 1. Selectivity to MA vs. the fraction of cyclopentene in the cooxidation of 1-pentene and cyclopentene(solid line : the calculated selectivities, ● : experimental selectivities).

한편, 1-펜텐과 시클로펜텐의 개별적인 산화반응들에 대한 결과로부터 목적으로 하는 생성물인 MA 및 PA의 선택성은 약 100%의 전환율에서 최고값을 보였으며, 1-펜텐을 반응물로 했을때는 약 100% 전환율에서 MA 및 PA에 더하여 무수시트라콘산(CA)의 생성이 관찰되었다. 따라서 시클로펜텐 및 1-펜텐 혼합물의 산화반응을 위하여 반응물들의 혼합비를 제외한 다른 반응조건을 고정하였다. 반응조건은 100% 전환이 이루어지는 반응조건으로서 총 탄화수소의 농도를 0.4%로 하고, 390 °C 반응온도와 20,000 GHSV를 선택하였다. 반응물들의 전환율이 100%이기 때문에 반응물들 사이의 상호작용은 혼합비와 주 생성물인 MA, PA 및 CA의 선택성들과의 비교에 의해 관찰 되었다. Figure 1은 가장 높은 선택성을 보이는 MA의 변화를 반응물들의 혼합비에 따라 관찰한 결과이다. 여기서 실선은 1-펜텐과 시클로펜텐 사이의 상호작용이 없다고 가정하여 계산된 이론적인 선택성이고, 점들은 실제 얻어진 실험결과들이다. 이론적인 선택성과 실험결과 사이에는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 또한 반응물의 혼합비에 따른 PA 및 CA로의 선택을 변화를 관찰하였다. 예상했던 바와 같이 실험적 오차범위 내에서 이론적인 선택성과 실험결과는 같았다. 따라서 반응물들 사이의 어떤 상호작용(synergistic 혹은 inhibiting 효과)이 존재하지 않았다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Winnacker-Kuchler : "Chemische Technologie", Vol. 5, Carl Hanser Verl. (1981)
2. Griesbaum, K., Honicke, D. : *Erdol. Erdgas. Kohle.*, 102 (1986)
3. Honicke, D., Griesbaum, K. : *Chem.-Ing.-Tech.*, **54**, 497 (1982)
4. Honicke, D., Griesbaum, K., Augenstein, R., Yang, Y. : *Chem.-Ing.-Tech.*, **59**, 222 (1987)
5. Bockler, R., Cordes, G., Smolen, H. : *Chem.-Ing.-Tech.*, **62**, 447 (1990)