

자일렌 산화반응 촉매의 산특성과 반응성에 관한 연구

김택중* · 김영호 · 이호인

서울대학교 공업화학과, (151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1
*삼성석유화학(주), (680-110) 경남 울산시 남구 부곡동 500
(1991년 6월 22일 접수)

A Study on the Acid Property and the Activity of Xylene Oxidation Catalyst

Taek-Joong Kim*, Young-Ho Kim and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
*Samsung Petrochemical Co., Ltd., 500, Bugok-dong, Nam-gu, Ulsan 680-110, Korea
(Received June 22, 1991)

요 약

V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2 촉매를 제조하여 그 산특성을 조사하였고, 동 촉매상에서 *o*-자일렌의 무수프탈산으로의 부분산화반응에 대한 활성측정을 병행하여 촉매의 산특성과 반응성과의 연관성을 알아보았다. V_2O_5 촉매는 $V=O$ 로 추정되는 약산점과 $V-O-V$ 로 추정되는 강산점을 가지고 있었으며, 소성온도가 높아질수록 약산점의 양이 감소하였다. V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2 촉매의 경우 약산점이 크게 나타났으며, 그 양은 SiO_2 의 담지량이 20 mole% 일 때 최대치를 보였고 그 이상에서 일정하였다. 한편, *o*-자일렌 부분산화반응에서 V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2 는 V_2O_5 / SiO_2 에 비해 전체 전환율 및 무수프탈산으로의 선택도를 크게 증가시켰으며, V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2 에서 TiO_2 의 양이 증가할 경우 전체 전환율은 증가하였으나 무수프탈산으로의 선택도는 크게 변하지 않았다. $V=O$ 로 추정되는 약산점은 *o*-자일렌을 약하게 흡착함으로써 무수프탈산으로의 부분산화반응을, $V-O-V$ 로 추정되는 강산점은 *o*-자일렌을 보다 강하게 흡착하여 C_1 으로의 완전산화반응을 각각 유도함을 알 수 있었다.

Abstract: The acid properties of V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2 catalysts and the partial oxidation of *o*-xylene into phthalic anhydride had been investigated in order to relate the acid property of catalyst to the catalytic activity. V_2O_5 had both weak ($V=O$) and strong ($V-O-V$) acid sites which gave pyridine desorption peaks at 230 °C and 300 °C, respectively, and the amount of weak acid sites at 230 °C decreased with the increase of calcination temperature. On the other hand, the amount of weak acid sites increased considerably by increasing the amount of TiO_2 to the V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2 , and the maximum value was shown at 20 and higher mole % of TiO_2 with respect to SiO_2 . In the oxidation of *o*-xylene, V_2O_5 - TiO_2 / SiO_2 enhanced more the total conversion and the selectivity to phthalic anhydride than V_2O_5 / SiO_2 , and the higher TiO_2 ratio to V_2O_5 increased the total conversion but could not change the selectivity to phthalic anhydride. Weak acid sites ($V=O$) led *o*-xylene to partial oxidation

producing phthalic anhydride by adsorbing o-xylene weakly, while strong acid sites (V-O-V) led it to total oxidation producing CO and CO₂ by adsorbing it strongly.

1. 서 론

일반적으로 금속산화물의 촉매산화반응과 관련되는 가장 중요한 특성은 금속산화물의 산특성이며 이것에 관한 연구는 Tanabe 등[1]에 의하여 많이 수행된 바 있다. Ai 등[2]은 금속산화물 촉매상에서의 산화반응 특성에 영향을 미치는 요인으로서 촉매표면의 산-염기성, 반응물의 산-염기성, 금속-산소의 결합세기를 고려하였다. 즉, 촉매표면에서 기상산소의 분해 및 교환이 쉽게 이루어지고, 이 때 생성된 활성산소가 반응물과 쉽게 반응할 수 있을 경우, 촉매는 산화반응에 높은 활성을 보이게 되므로, 촉매표면이 적당한 산-염기성을 가지며 금속-산소의 결합세기가 작은 금속산화물들이 산화반응에 높은 활성을 보인다고 보고하였다.

V₂O₅ 계열의 촉매는 방향족 탄소화합물의 산화반응에 널리 쓰이는 촉매로 특히 o-자일렌의 산화반응에는 주로 V₂O₅ 계열의 촉매만이 사용된다. V₂O₅의 2 중결합산소(V=O)는 그 진동운동에 의한 IR 흡수대를 1020 cm⁻¹에서 가지는데, 이것이 V₂O₅ 촉매상에서 일어나는 여러 산화반응의 활성산소로 작용하는 것으로 알려져 있다. Inomata 등[3]은 V₂O₅ 촉매상에서 NO-NH₃ 반응을 연구한 결과, O₂ 농도의 변화에 따라 V=O의 양도 동일하게 변화하므로 V=O의 산소를 활성산소로 규정하고, ESR을 이용하여 촉매층의 V⁴⁺ 양을 측정함으로써 반응이 V⁵⁺ ↔ V⁴⁺의 산화-환원 반응기구로 진행함을 제안한 바 있다. 즉, 반응물과 O₂가 촉매상에서 직접 반응하는 것이 아니고, O₂는 일단 촉매의 산소로서 결합된 후, 반응물이 촉매의 산소와 반응한다는 기구이다. 또한, V₂O₅ 촉매상에는 활성산소 외에 산점도 존재한다. 즉, V₂O₅의 구조가 표면에서도 전혀 변하지 않는다면 Lewis 산점(배위 불포화 V⁵⁺ 이온)이 형성되었지만, 실제로는 흡착 NH₃ 및 피리딘의 IR 스펙트럼으로부터 판단할 때, 대부분이 Brønsted 산점이다[4,5]. Belokopytov 등[6]도 V₂O₅에 NH₃ 기체를 흡착시킨 후 IR 스펙트럼을 조사한 결과, OH기의 수소에 의한 Brønsted 산점이 존재함으로써 NH₄⁺가 생성됨을 보고한

바 있다. 이와 같이 V₂O₅ 촉매상에는 B 산점과 활성산소(V=O)가 공존하며, 이 두 요소의 공동작용이 바로 V₂O₅ 상의 촉매반응의 특징으로 알려져 있다.

본 연구에서는 SiO₂에 TiO₂와 V₂O₅를 여러가지 비율로 담지시킨 촉매를 제조하여, 이 촉매계에 대하여 피리딘을 이용한 TPD 실험을 통해 촉매의 산특성을 조사하였다. 피리딘은 NH₃에 비하여 덜 강한 염기이고 크기도 커서 o-자일렌이 흡착될 활성점의 특성을 더 잘 나타내리라고 예상하였다. 한편, 동일 촉매상에서 o-자일렌의 무수프탈산으로의 부분산화반응에 대한 활성측정을 병행하여 촉매의 산특성과 반응성과의 연관성을 알아보고자 시도하였다.

2. 실 험

2. 1. 촉매의 제조

V₂O₅ 촉매는 NH₄VO₃를 400, 600, 800 및 1000 °C로 소성온도를 각각 달리하여 공기분위기에서 6시간 동안 소성시켜 제조하였다. 담지촉매는 실리카(Strem Chemicals)를 담체로 사용하고 실리카에 TiO₂를 여러가지 비율로 담지시킨 후, 다시 일정량의 V₂O₅를 담지시켜 제조하였다. 제조방법은 먼저 담체에 대해서 각각 10, 14, 20, 25 및 30 mole %에 해당하는 TiO₂를 생성시킬 수 있는 TiCl₄/HCl 수용액[7]을 만든 다음, 담체를 넣고 3일간 방치한 후 물을 증발시키고 120 °C에서 3시간 건조, 그리고 500 °C에서 6시간 소성시켜 TiO₂/SiO₂를 제조하였다. 또한 담체에 대해서 11 mole % V₂O₅를 생성시킬 수 있는 NH₄VO₃를 취하여 수용액을 만들고 이미 제조한 TiO₂/SiO₂를 넣어서 3일간 방치한 다음 물을 증발시키고 120 °C에서 3시간 건조시킨 후 500 °C에서 6시간 동안 소성시켜 V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 촉매를 제조하였다. 한편, 비교 실험을 위하여 담체에 대해서 11 mole %의 V₂O₅가 담지될 수 있는 NH₄VO₃ 수용액을 만들어 담체로 사용한 실리카를 넣은 후 같은 방법으로 V₂O₅/SiO₂ 촉매를 제조하였다.

제조한 촉매에 대하여 표면적 측정기(Quantachrome, Quantasorb QS-11)를 이용하여 얻은 표면적

Table 1. Specific Surface Areas of Catalysts used in the Experiment

symbol	catalysts	specific surface area(m ² /g)
V-400	V ₂ O ₅ calcined at 400 °C	7.2
V-600	V ₂ O ₅ calcined at 600 °C	5.4
V-800	V ₂ O ₅ calcined at 800 °C	1.7
V-1000	V ₂ O ₅ calcined at 1000 °C	1.2
	silica gel	335.0
V/S	11 mole% V ₂ O ₅ /SiO ₂	302.4
V10T/S	11 mole% V ₂ O ₅ - 10 mole% TiO ₂ /SiO ₂	295.4
V14T/S	11 mole% V ₂ O ₅ -14 mole% TiO ₂ /SiO ₂	290.1
V20T/S	11 mole% V ₂ O ₅ - 20 mole% TiO ₂ /SiO ₂	263.5
V25T/S	11 mole% V ₂ O ₅ - 25 mole% TiO ₂ /SiO ₂	235.6
V30T/S	11 mole% V ₂ O ₅ - 30 mole% TiO ₂ /SiO ₂	235.0

측정결과를 Table 1에 나타내었다. V₂O₅ 촉매는 고온에서 소성될수록 표면적이 감소하는 경향을 보였으며 특히 800 °C에서 소성하면 표면적이 급속히 감소하였다. 이는 V₂O₅ 촉매가 680 °C 부근에서 녹기 시작하므로 용융된 상태에서 식으면서 심하게 소결

되었기 때문에 보인다. 실리카에 TiO₂와 V₂O₅를 담지시킨 촉매들의 표면적을 살펴보면 TiO₂의 담지량이 증가할수록 표면적이 감소하는 경향을 보였다.

2. 2. 상압 TPD 실험

제조된 촉매의 산특성을 조사하기 위하여 피리딘을 흡착염기로 사용하여 TPD 실험을 행하였다. 사용된 TPD 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 운반기체는 N₂를 사용하였으며, 유속은 60 ml/min으로 하였고 촉매층을 통과한 후 FID로 유입되도록 하였다. 반응기는 φ1/4" 스텐인레스 강관으로 제작하였으며, 반응기의 온도는 temperature programmer(한영, HY-P100)로 조절하였고, 온도는 촉매층에 파묻히게 설치한 chromel-alumel 열전쌍으로 측정하였다. 반응물의 응축을 방지하기 위하여 반응물의 유입통로는 모두 가열띠로 감아 120 °C로 유지하였다. 탈착된 피리딘은 FID(Packard, Model 438)로 분석되었으며 peak broadening, 반응기 벽에의 흡착, 피리딘의 탈착과 신호와의 시간차이 등에 의한 오차를 최소화하기 위하여 반응기와 FID 사이의 통로를 가능한 짧게 제작하였다. 촉매층의 온도를 50 °C로 일정하게 유지

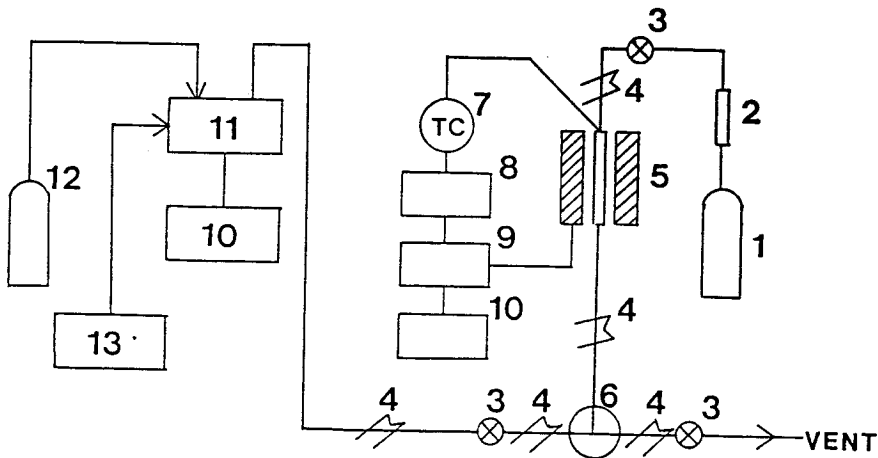


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus used in TPD.

- 1 : N₂ cylinder
- 2 : rotameter
- 3 : sampling port
- 4 : heating band
- 5 : electrical furnace
- 6 : three-way valve
- 7 : thermocouple
- 8 : temperature programmer
- 9 : temperature controller
- 10 : recorder
- 11 : FID
- 12 : H₂ cylinder
- 13 : air compressor

하면서 피리딘을 반복 주입하여 촉매표면을 피리딘으로 포화시킨 후, 신호가 안정되도록 기다린 다음, 120 °C 까지 5 K/min 으로 온도를 상승시켜 물리흡착된 피리딘을 제거하였다. 온도를 120 °C 로 계속 유지하면서 바탕선이 안정될 때까지 기다린 후, 650 °C 까지 20 K/min 으로 승온시키면서 탈착되는 피리딘을 FID 로 감지하였다. 한편, 본 실험을 시작하기에 앞서 촉매를 N₂ 분위기에서 400 °C 로 1 시간 전처리하여 수분과 불순물 등을 제거하였다.

2. 3. 반응 실험

자일렌 산화반응에 대한 촉매활성 측정을 위하여 고정상 연속 흐름식 반응기[8]를 이용하였다. 산화제로 공기를 사용하였으며 공기는 공기압축기로 공급되어 KOH 수용액, CaCl₂ 및 실리카겔 트랩을 거치면서 CO₂와 수분이 제거된 후 반응기로 유입되었다. 정제된 공기는 두개의 유로로 나뉘어 각각 유량 조절기에 의해 유량이 조절된 다음, 한쪽의 공기는 직접 반응기로 다른 한쪽의 공기는 자일렌 포화기를 거치면서 자일렌 증기와 함께 반응기로 유입되었다. 공기/자일렌 몰비와 공간속도는 두개의 유로를 지나는 공기의 양과 자일렌 포화기의 온도를 변화시켜 조절하였다. 촉매는 2 g 씩 충전시켰으며, 반응 실험조건은 반응온도 330~450 °C, 공기/자일렌 몰비 100, 공간속도 5 l-feed/hr · g-cat 로 하였다. 반응생성물은 시료채취구에서 기체상으로 채취하여 2대의 GC(Packard, Model 438 및 Yanaco, G1800T)를 이용하여 분석하였으며, 부분산화반응 생성물인 무수프탈산(PA), o-tolualdehyde(TA) 및 phthalide(PT)의 분석은 column 충전물질로 GE-SE30을 사용하였고, 완전산화반응 생성물인 CO 및 CO₂의 분석은 활성탄과 Porapak Q를 조합하여 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. V₂O₅ 촉매의 산특성 조사

Fig. 2는 소성온도를 달리하여 제조한 V₂O₅ 촉매의 피리딘 TPD 실험결과이다. 400 °C에서 소성된 촉매는 200 °C와 300 °C에 걸쳐 크고 넓은 피크를 나타내는데, 이 피크는 230 °C 부근의 크고 예리한 탈착 피크와 300 °C 부근의 작고 넓은 탈착 피크로 이루어짐을 알 수 있다. 소성온도를 600 °C로 한 결과

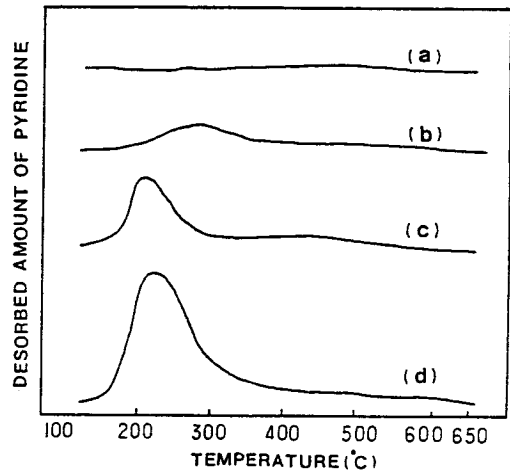


Fig. 2. TPD profiles of pyridine adsorbed on V₂O₅ catalyst calcined at (a) 1000 °C, (b) 800 °C, (c) 600 °C, and (d) 400 °C.

230 °C 부근의 탈착 피크는 현저히 감소하였으나, 300 °C 부근의 탈착 피크는 상대적으로 크게 감소하지 않음을 볼 수 있다. 소성온도가 고온으로 갈수록 전반적으로 탈착 피크의 크기가 줄어들고 있음을 볼 수 있는데, 800 °C로 소성한 경우 230 °C의 탈착피크는 거의 완전히 사라졌고 300 °C 부근의 작고 넓은 탈착 피크는 남아있음을 볼 수 있다. 1000 °C로 소성된 V₂O₅의 경우, 피리딘의 탈착 피크가 거의 나타나지 않았다. 피리딘이 V₂O₅ 상의 B 산점에 흡착한다는 사실[4,5]을 고려하면, Fig. 2의 결과로부터 V₂O₅ 상에는 2 종류의 B 산점이 존재한다는 것을 알 수 있다. IR 등으로 NH₃나 피리딘의 흡착점을 조사한 보고[9~11]에 따르면 V₂O₅ 촉매의 경우 2개의 대표적 흡착점을 가지고 있는 것으로 보고되고 있는데, 이는 본 피리딘 TPD 실험과 잘 일치하는 결과이다. 또한 소성온도가 고온으로 갈수록 전체적으로 탈착피크가 점점 작아지는데, 이것은 소성온도가 높아질수록 V₂O₅의 표면적이 감소함으로 인하여 피리딘이 흡착할 수 있는 흡착점의 수가 감소하였기 때문으로 보인다.

Fig. 3은 소성온도를 달리하여 제조한 V₂O₅의 기본적인 구조를 KBr 법을 이용한 적외선 흡광분석기(Shimadzu, IR-400)로 조사한 결과를 나타낸 것이다. 대체로 1020, 820 cm⁻¹에서 각각 V⁵⁺=O와 V-O-V에

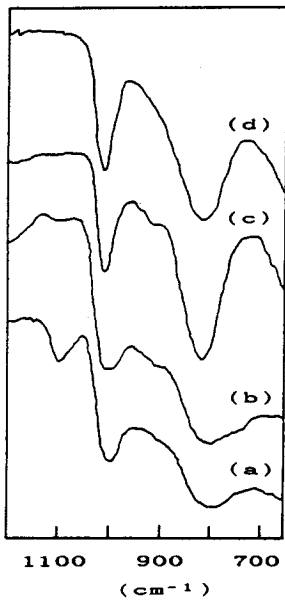


Fig. 3. The IR spectra of V_2O_5 catalysts calcined at (a) 1000 °C, (b) 800 °C, (c) 600 °C, and (d) 400 °C.

해당하는 특성피크를 보이나, 용융점 이상에서 소성된 V_2O_5 에 대해서는 그 특성피크들이 약하고 넓어진다. 이것은 용융점 이상에서 소성된 V_2O_5 들의 표면적이 매우 작고, 또한 산소가 부족한 분위기에서 고온으로 처리함에 따라 표면이 어느정도 환원되었기 때문으로 생각된다. 실제로 V-800과 V-1000의 촉매들에 대해서는 1020 cm^{-1} 의 특성피크와 함께 $V^{4+}=O$ 에 해당하는 980 cm^{-1} 의 특성피크[12]도 나타나고 있다. 또한, 소성온도가 높아질수록 $V=O$ 의 특성피크에 비하여 $V-O-V$ 의 특성피크가 상대적으로 커짐을 볼 수 있다.

Fig. 4는 V_2O_5 촉매의 소성온도에 따른 구조변화를 조사하기 위하여 X-선 회절 분석기(Rigaku, D/MAX-IIA)를 이용하여 분석을 행한 결과를 나타낸 것이다. 소성온도가 400 °C에서 600 °C로 변화할 경우 XRD 패턴에 거의 변화가 없으나, 소성온도가 800 °C와 1000 °C일 경우 V_2O_5 특성피크의 세기가 약간 감소하는 경향을 보였다. 또한 회절각 2θ 의 21.5 도와 41.2 도에서 나타나는 V_4O_9 과 V_4O_7 의 특성피크는

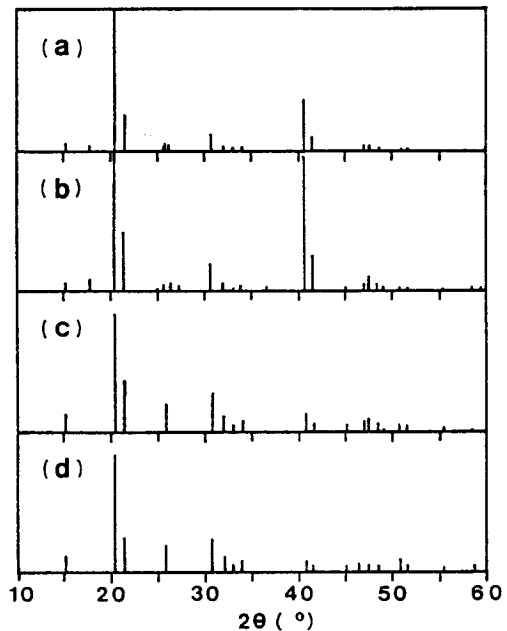


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of V_2O_5 catalysts calcined at (a) 1000 °C, (b) 800 °C, (c) 600 °C, and (d) 400 °C.

소성온도 800 °C에서 최고점을 나타내었으며 소성온도가 1000 °C의 고온으로 되면 다시 V_4O_9 과 V_4O_7 의 특성피크는 감소하고 산화상태가 낮은 산화바나듐의 새로운 특성피크가 약하게 나타났다. 이는 V_2O_5 의 녹는점이 600 °C 부근이므로 소성온도를 800 °C 이상으로 하면 V_2O_5 가 완전히 용융되고, 이 때 산소가 빠져나가 산소가 부족한 상태의 산화바나듐 구조가 생기기 때문인 것으로 생각된다.

V_2O_5 상에서의 TPD 결과에서 230 °C 부근의 탈착 피크를 주는 흡착점을 약산점, 300 °C 부근의 탈착 피크를 주는 흡착점을 강산점이라 할 때, 이 두가지 산점은 모두 B 산점[4~6]으로서 V_2O_5 표면의 산소와 관련이 있다. 즉, 이러한 산점은 V_2O_5 표면의 $V=O$ 나 $V-O-V$ 가 촉매제조 과정 중에 수분과 접촉하여 $V-OH^+$ 혹은 $V-OH^+-V$ 의 형태로 생성되었을 것으로 사료된다. IR 결과에서 V_2O_5 의 소성온도가 증가할수록 $V=O$ 의 특성피크에 비하여 $V-O-V$ 의 특성피크가 상대적으로 커졌고, 또한 TPD 결과에서 V_2O_5 의 소성온도가 증가할수록 300 °C 부근의 강산점의 피

크가 상대적으로 증가하는 것으로 보아 230 °C 부근의 약산점은 V_2O_5 상의 $V=O$ 와 관련이 있으며, 300 °C 부근의 강산점은 $V-O-V$ 와 관련이 있음을 유추할 수 있다. 또한 XRD 결과에서 소성온도가 높아질수록 V_2O_5 의 보다 환원된 구조가 나타났는데, 전단구조를 갖는 V_2O_5 의 환원된 구조에서는 $V=O$ 보다는 $V-O-V$ 가 상대적으로 많이 나타난다. 한편, TPD 결과에서 소성온도가 높아질수록 강산점의 비율이 높게 나타났으므로, XRD 결과로부터도 강산점이 $V-O-V$ 와 관련이 있음을 다시 한번 확인할 수 있다.

3. 2. V_2O_5 담지촉매의 산특성 조사

Fig. 5는 순수한 실리카, V_2O_5/SiO_2 및 $V_2O_5-TiO_2/SiO_2$ 에 대하여 피리딘 TPD 실험을 행한 결과를 나타낸 것이다. 순수한 실리카의 경우 피리딘의 탈착 피크를 거의 관찰할 수 없었으며, 이는 잘 알려진대로 SiO_2 가 산특성을 갖지 않음[1]을 나타낸다. 별도의 반응실험에서도 순수한 실리카상에서의 o-자일렌 산화반응은 전혀 일어나지 않았다. 이것은 담체로 사용되는 실리카에는 o-자일렌이 전혀 흡착하지 않거나 혹은 흡착하더라도 활성화되지 않음을 의미한다

실리카에 V_2O_5 를 담지한 경우, 250 °C 부근에서 피리딘의 탈착피크가 강하게 나타나고 300 °C 에서 약하고 넓게 나타났다. 순수한 V_2O_5 에 비하여 약산점이 약 20 K 가량 높은 온도로 이동하였음을 알 수 있는데, 이것은 V_2O_5 가 실리카에 담지될 경우 약산점과 관련되는 $V^{5+}=O$ 의 형태에 변화가 생겼음을 나타낸다. 즉, V_2O_5 가 실리카에 담지될 때, 담체 표면에 고르게 분산되지 못하고 미세결정을 형성하는 것으로 알려져 있는데[13], 이러한 미세결정은 약간 환원된 구조를 가짐으로써 $V^{4+}=O$ 를 주로 생성하고 이로 인하여 피리딘 TPD 에서 약산점의 탈착피크가 약간 고온으로 이동한 것으로 추측된다. 이 등[8]은 보다 환원된 바나듐 산화물의 V^{4+} 흡착점에 o-자일렌이 보다 강하게 흡착함으로써 완전산화반응 생성물의 선택도가 높아짐을 보고한 바 있다. 본 실험에서도 V_2O_5/SiO_2 의 경우가 $V_2O_5-TiO_2/SiO_2$ 에 비해 C_1 의 선택도가 높게 나타났는데, 이 결과로부터도 실리카에 담지된 V_2O_5 가 보다 환원된 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

한편, 실리카에 TiO_2 를 먼저 담지시킨 후 그 위에 V_2O_5 를 담지시킨 $V_2O_5-TiO_2/SiO_2$ 의 경우는 약산점의

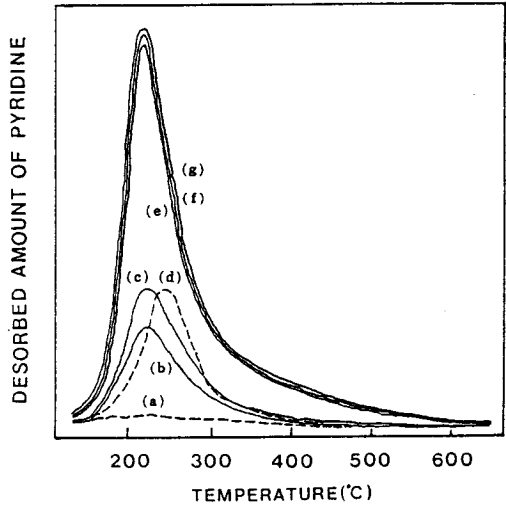


Fig. 5. TPD profiles of pyridine adsorbed on (a) silica gel, (b) V10T/S, (c) V14T/S, (d) V/S, (e) V20T/S, (f) V25T/S, and (g) V30T/S

피크가 순수한 V_2O_5 의 경우와 동일하게 230 °C 에서 나타남을 알 수 있다. 또한, 실리카에 대한 TiO_2 의 담지량을 증가시켜 V_2O_5/TiO_2 의 비율을 낮춤에 따라 약산점의 양이 점점 증가함을 볼 수 있는데, 이러한 경향은 실리카에 대한 TiO_2 의 담지량이 20 mole % 일 때 최대값을 보였으며 그 이상의 담지량에서는 산점량이 거의 일정하였다. 여기서 별도로 TiO_2/SiO_2 상에서 TPD 실험을 행하였으나, 피리딘의 탈착량이 매우 작아 TiO_2 표면에 의한 산점은 무시하였다.

V_2O_5 를 TiO_2 에 담지시킬 경우 V_2O_5 가 TiO_2 표면에 고르게 분산되어 다분자층을 형성하며[14], 또한 V_2O_5 의 (010) 면이 선택적으로 노출되어 $V^{5+}=O$ 를 다량 생성시키는 것으로 밝혀져 있다[15]. V_2O_5/TiO_2 에서 $V^{5+}=O$ 의 양은 V_2O_5 가 10 wt % 일 때까지 계속 증가하며, 그 이상에서는 일정한 것으로 밝혀져 있는데, 이것은 10 wt % 이상의 담지량에서는 V_2O_5 의 다분자층 혹은 미세결정이 형성되기 때문이다[16]. 따라서 $V_2O_5-TiO_2/SiO_2$ 촉매의 경우 230 °C 에서 약산점의 피크가 나타나는 것은 V_2O_5 가 TiO_2 에 담지됨으로 인하여 생성된 $V^{5+}=O$ 에서 기인하는 것임을 알 수 있다. TiO_2 의 담지량이 작을 경우 V_2O_5 가 TiO_2 상에서 다분자층 혹은 미세결정을 형성하거나, 표면에

노출된 SiO₂ 상에서 미세결정을 형성하게 되므로, V⁵⁺=O에 의한 약산점의 양이 적게 나타난다. TiO₂의 담지량이 증가하면 TiO₂가 SiO₂의 표면을 점점 덮게 되고, 그 위에 V₂O₅가 점점 단분자층의 비율을 증가시키게 되므로 V⁵⁺=O의 양이 크게 증가할 수 있으며, 이러한 경향은 TiO₂가 SiO₂의 표면을 모두 덮거나, 혹은 담지되는 일정량의 V₂O₅가 모두 단분자층을 형성할 때까지 계속될 것이다. 따라서, V₂O₅-TiO₂/SiO₂의 경우, TiO₂의 담지량이 증가할수록 V⁵⁺=O의 생성량이 증가함으로써 230 °C의 약산점의 양이 계속 증가하였으며, 실리카에 대한 TiO₂의 담지량이 20 mole % 일 때, TiO₂가 SiO₂의 표면을 모두 덮음으로써, 산점량이 최대값을 보인 것으로 생각된다.

3. 3. 반응실험

o-자일렌의 산화반응에 대하여 제안된 반응기구는 여러 문헌에서 찾아 볼 수 있으나[17~20], 최근 Bond [21]는 V₂O₅/TiO₂ 촉매에서 표면을 이루고 있는 주된 표면종은 정사면체의 oxohydroxy vanadium 복합체이며 수소원자 떼기, 산소원자 삽입, 산소원자 자리옮김의 세가지 단위반응으로 반응기구를 설명할 수 있다고 제안하였다. 여기서 수소원자 떼기는 o-자일렌의 흡착단계로서 V⁵⁺=O 활성화점과 V-OH 산점이 동시에 작용한다. 즉, B 산점의 유무는 촉매표면에 대한 o-자일렌의 흡착여부와 관계되며, 산점의 양은 o-자일렌의 흡착량과 관계된다고 볼 수 있다.

Fig. 6은 V/S 촉매상에서의 o-자일렌 산화반응에 대한 각 반응생성물들의 수율과 전환율 및 선택도를 나타낸 것이다. 전환율과 C₁ 및 PA의 수율은 온도에 비례하여 증가하는 서로 비슷한 양상을 보이며, PA와 TA의 수율은 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 전체적으로 전환율이 낮고 C₁의 선택도가 PA에 비하여 높게 나타났다. TPD 실험결과를 살펴보면 V/S 촉매의 경우, TiO₂를 첨가한 촉매보다 약산점 피크의 위치가 약간 고온으로 이동한 결과를 볼 수 있었는데, 이것은 실리카에 담지된 바나듐 산화물이 미세결정을 형성하면서 약간 환원된 구조를 갖기 때문이었다. 즉, Fig. 6에서 완전산화반응으로의 선택도가 높게 나타난 것은 담지된 바나듐 산화물이 환원된 구조(V⁴⁺=O)를 가짐으로써, 여기에 o-자일렌이 보다 강하게 흡착하여 산화반응이 C₁까지 진행되었기 때문인 것으로 예상

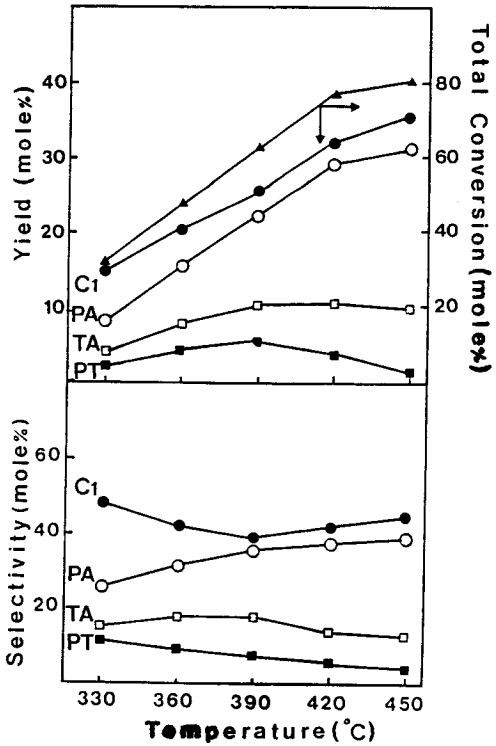


Fig. 6. Total conversion of o-xylene, yields and selectivities of products as a function of temperature over V/S catalyst (air/xylene mole ratio=100, space velocity=5 l-feed/hr · g-cat.). PA; phthalic anhydride TA; o-tolualdehyde PT; phthalide C₁; CO and CO₂

된다.

Fig. 7은 TiO₂를 14 mole % 담지시킨 촉매에 대하여 o-자일렌 산화반응 실험결과를 나타낸 것이다. V/S에 비하여 전체 전환율은 거의 변화하지 않았으나, PA의 선택도가 크게 증가하였고 상대적으로 C₁의 선택도는 크게 감소하였음을 볼 수 있다. V14T/S 촉매는 TPD 실험결과로부터 V/S 촉매에 비해서 산점의 양은 비슷하나, 약산점의 피크가 20 °C 정도 낮은 것으로 보아 산점의 세기가 약함을 알 수 있다. 즉, 이것은 V⁵⁺=O에 관련된 산점으로서, 여기에 o-자일렌이 적절한 세기로 흡착하여 산화반응이 PA 등의 부분산화 생성물까지만 진행되는 것으로 보인다.

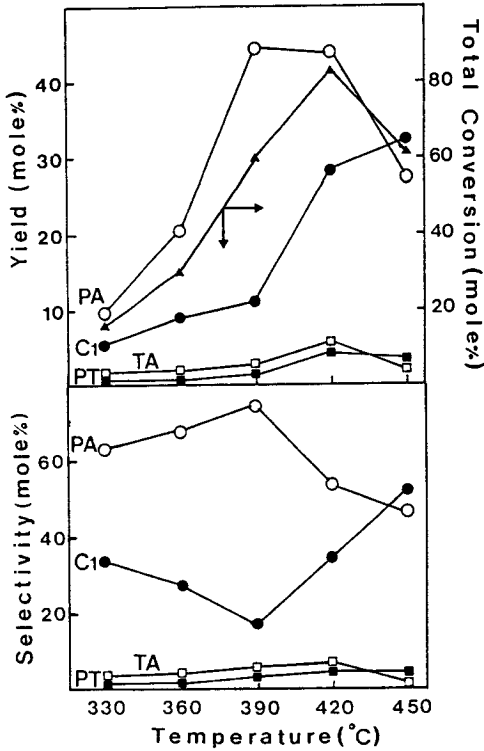


Fig. 7. Total conversion of o-xylene, yields and selectivities of products as a function of temperature over V14T/S catalyst (air/xylene mole ratio=100, space velocity=5 l-feed/hr · g-cat.).

PA : phthalic anhydride TA : o-tolualdehyde
PT : phthalide C₁ : CO and CO₂

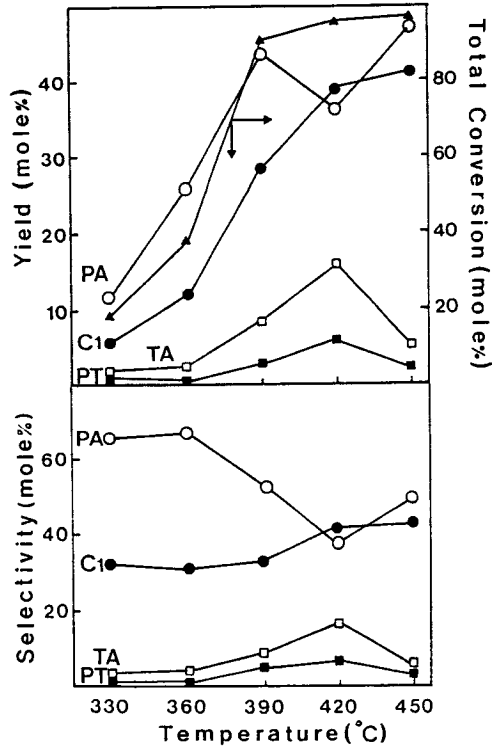


Fig. 8. Total conversion of o-xylene, yields and selectivities of products as a function of temperature over V20T/S catalyst (air/xylene mole ratio=100, space velocity=5 l-feed/hr · g-cat.).

PA : phthalic anhydride TA : o-tolualdehyde
PT : phthalide C₁ : CO and CO₂

Fig. 8은 TiO₂의 담지량을 20 mole %로 늘린 촉매에 대한 o-자일렌 산화반응 결과를 나타낸 것이다. V14T/S에 비하여 전체 전환율이 상당히 증가하였으나, PA의 선택도는 거의 변하지 않았음을 볼 수 있다. TPD 결과에서 V20T/S는 V14T/S에 비하여 표면적이 작음에도 불구하고 산점의 양이 크게 증가하였으므로, 단위표면적당 활성점의 수는 매우 크게 증가한 셈이다. 따라서 o-자일렌의 흡착량도 증가하게 되므로 전체 전환율이 상당히 증가한 것으로 보인다. 한편, TiO₂의 담지량이 20 mole % 이상이 되면 산점의 양이 급격히 증가하므로 부분산화반응 생성물들의 재흡착

이 용이해진다. 이 결과 부분산화반응 생성물들이 계속 산화되어 완전히 산화되려는 경향이 커지게 되므로, C₁으로의 선택도가 약간 증가하였다. 그러므로 V20T/S의 경우, 산점량이 크게 증가하여 전체 전환율이 상당히 증가하였음에도 불구하고, 부분산화반응 생성물들의 계속적인 산화반응으로 C₁으로의 선택도가 증가함으로써, 결과적으로 PA의 선택도는 거의 변화하지 않은 것으로 보인다.

한편, 예상외로 모든 촉매상에서 저온에서의 C₁의 선택도가 높게 나타나는데, 이것은 C₁의 생성이 부분산화반응 생성물들의 계속적인 산화반응외에도 o-

자일렌의 직접적인 산화반응에 의하여 생성될 수 있음을 나타낸다. Ziolkowski와 Gasior[20]는 *o*-자일렌이 여러개의 산소원자로 둘러싸인 흡착점에 흡착할 때, 직접 C₁으로 산화될 수 있음을 밝혔으며, Vrbski와 Mathews[22]는 비교적 유순한 조건에서 방향족 고리가 촉매표면에 직접 흡착하는 것이 용이함을 밝힌 바 있다. 또한 저온에서 *o*-자일렌이 촉매표면에 강하게 흡착하여 탄소질을 형성하며, 이것이 C₁으로의 완전산화반응에 관여한다는 보고[23,24]도 있다. 반응온도 330~390 °C의 구간에서 C₁의 선택도가 온도증가에 따라 감소하는 것은 온도증가로 인하여 방향족 고리가 촉매표면에 평행하게 흡착하기가 어려워져 *o*-자일렌의 C₁으로의 직접적인 산화반응이 점점 감소하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

1. V₂O₅ 촉매는, 피리딘 흡착에 의하여, 230 °C에서 탈착피크를 주는 V=O로 추정되는 약산점과 300 °C에서 탈착피크를 주는 V-O-V로 추정되는 강산점을 보였으며, 소성온도가 높아질수록 약산점의 양이 급격히 감소하였다.
2. V₂O₅-TiO₂/SiO₂ 촉매의 경우 약산점이 크게 나타났으며, 그 양은 SiO₂에 대한 TiO₂의 담지량이 20 mole %일 때 최대치를 보였고 그 이상에서 일정하였다.
3. *o*-자일렌 부분산화반응에서 V₂O₅-TiO₂/SiO₂는 V₂O₅/SiO₂에 비해 전체 전환율 및 무수프탈산으로의 선택도를 크게 증가시켰다.
4. V₂O₅-TiO₂/SiO₂에서 TiO₂의 양이 증가할 경우 전체 전환율은 증가하였으나 무수프탈산으로의 선택도는 크게 변하지 않았다.
5. V=O로 추정되는 약산점은 *o*-자일렌을 약하게 흡착함으로써 무수프탈산으로의 부분산화반응을 유도하였고, V-O-V로 추정되는 강산점은 *o*-자일렌을 보다 강하게 흡착하여 C₁으로의 완전산화반응을 유도하였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구비에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국과학재단에

감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Academic press, Tokyo, 1980.
2. M. Ai, "New Horizons in Catalysis", T. Seiyama and K. Tanabe(eds.), Elsevier, Tokyo, p.1060, 1980.
3. M. Inomata, A. Miyamoto, and Y. Murakami, *J. Catal.*, **62**, 140(1980).
4. Y. -J. Huang, J. Xue, and J. A. Schwarz, *J. Catal.*, **109**, 396(1988).
5. Y. -J. Huang, J. Xue, and J. A. Schwarz, *J. Catal.*, **111**, 59(1988).
6. Yu. V. Belokopytov, K. M. Kholovenko, and S. V. Gerei, *J. Catal.*, **60**, 1(1979).
7. F. Cavani, G. Centi, F. Parrinello, and F. Trifiro, "Preparation of Catalyst IV", B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, and G. Poncelet(eds.), Elsevier, Amsterdam, p.227, 1987.
8. 이근대 · 이호인, *공업화학*, **2**, 155(1991).
9. M. Takagikawai, M. Soma, T. Onishi, and K. Tamaru, *Can. J. Chem.*, **58**, 2132(1980).
10. H. Miyata, Y. Nakagawa, T. Ono, and Y. Kubokawa, *Chem. Lett.*, **8**, 1141(1983).
11. M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, and K. Tamaru, *J. Catal.*, **50**, 441(1977).
12. G. Centi, F. Trifiro, and G. Poli, *Appl. Catal.*, **19**, 225(1985).
13. Y. Murakami, M. Inomata, K. Mori, T. Ui, K. Suzuki, A. Miyamoto, and T. Hattori, "Preparation of Catalyst III", G. Poncelet, P. Grange, and P. A. Jacobs(eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 531, 1983.
14. A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2366(1981).
15. A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, and Y. Murakami, *Chem. Lett.*, 1355(1978).
16. Y. Murakami, M. Inomata, A. Miyamoto, and K. Mori, "Proceedings 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 1980", Elsevier, Amsterdam, p.

- 1344, 1981.
17. M. S. Wainwright and T. W. Hoffmann, *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 557(1977).
 18. M. S. Wainwright and N. R. Foster, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **19**, 211(1979).
 19. I. F. Boag, D. W. Bacon, and J. Downie, *J. Catal.*, **5**, 125(1966).
 20. J. Ziolkowski and M. Gasior, *J. Catal.*, **84**, 74 (1983).
 21. G. C. Bond, *J. Catal.*, **116**, 531(1989).
 22. T. Vrbaski and W. K. Mathews, *J. Phys. Chem.*, **69**, 457(1965).
 23. G. C. Bond and P. Konig, *J. Catal.*, **77**, 309(1982).
 24. R. H. Saleh and I. E. Wachs, *Appl. Catal.*, **31**, 87(1987).