

Bismuth Molybdate 촉매상에서의 1-Butene의 산화 탈수소 반응

염성배* · 이현구

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 10월 1일 접수, 1991년 12월 30일 채택)

The Oxidative Dehydrogenation Reaction of 1-Butene over Bismuth Molybdate Catalyst

Sung-Bae Yum and Hyun-Ku Rhee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University
(Received 1 October 1991; accepted 30 December 1991)

요 약

산성 용액과 염기성 용액으로부터 공침법에 의하여 각각 α , β 및 γ -phase의 bismuth molybdate 촉매를 제조하여 촉매의 특성을 분석하고 450-530°C의 온도범위에서 1-butene의 산화 탈수소 반응실험을 수행하였다. 활성이 가장 우수한 것으로 관찰된 γ -phase 촉매를 대상으로 여러 반응온도 및 반응물 조성의 조건하에서 반응실험을 수행한 결과 490-530°C의 온도범위에서는 산소와 1-butene이 서로 다른 흡착점에 흡착하여 반응이 진행되는 dual site Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따르는 것으로 나타났으며 이에 대응하는 반응속도식을 결정하였다.

Abstract—The bismuth molybdate catalysts were prepared in three different types(α , β and γ -phases) by the method of coprecipitation from acid solution or from alkaline solution. The catalysts were then characterized and applied for the oxidative dehydrogenation reaction of 1-butene in the range from 450°C to 530°C. Reaction experiments were conducted with the γ -phase catalyst, showing the best activity, under the conditions of various reaction temperatures and various reactant compositions. By analyzing the experimental results it was confirmed that, in the temperature range from 490°C to 530°C, the reaction proceeds via the dual site Langmuir-Hinshelwood mechanism with two different adsorption sites for oxygen and 1-butene, where the surface reaction is rate-determining, and the corresponding rate equation was determined.

1. 서 론

Butene을 사용하여 합성고무 및 합성수지의 원료로 이용되는 butadiene을 합성하는 과정은 그 중요성으로 인하여 꾸준히 연구되어 왔으며 이는 특히 석유화학공업의 naphtha 분해공정 부산물인 C₄ 유분의 활용방안이라는 점에서 매우 의미있는 일이라고 하겠다.

Butadiene은 최초로 ethyl alcohol과 acetylene을 원료로 하여 공업적으로 합성, 제조되었으며[1] 1960년대에는 Cr₂O₃-Al₂O₃ 등의 촉매로 butene을 탈수소시켜 butadiene을 제조하였다[2]. 그러나 이러한 방법들은 고온의 반응온도를 유지시키기 위하여 많은 에너지가 소요되며 또한 촉매표면에 coke가 형성되어 촉매의 활성을 떨어뜨리는 단점이 있으므로 이를 보완하기 위하여 butene을 산화 탈수소시켜 butadiene을 제조하는 산화 탈수소 공정이 개발, 실용화되고 있다[3].

*현주소: 홍익대학교 산업대학 공업화학과

Butene의 산화 탈수소 반응에는 여러 종류의 금속산화물이 촉매로 사용되고 있으나 Hearne과 Furman[4]에 의하여 최초로 bismuth oxide와 molybdate oxide의 결합체인 bismuth molybdate가 우수한 활성을 나타내는 촉매로 밝혀졌는데 이 bismuth molybdate는 Bi와 Mo 사이의 원자비에 따라 α -phase($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$), β -phase($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$) 및 γ -phase($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$)의 세 종류로 분류된다.

문헌에 보고된 내용을 검토하면 bismuth molybdate를 촉매로 사용하는 경우 그 반응기구와 촉매 활성에 관하여 상반된 견해가 제시되어 왔다. 즉 Kolchin 등[5]은 α -phase 촉매가 높은 활성을 보이는 것으로 발표하였으나 Voge와 Adams[6] 및 Batist 등[7]은 각각 β -phase 또는 γ -phase 촉매의 활성이 더 우수하다고 보고한 바 있다. 그리고 반응기구에 대해서도 Adams[8]는 Eley-Rideal 반응기구를 제안한데 비하여 Matsuura와 Schuit[9]는 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 제시하였다. 또한 Miura 등[10]은 bismuth oxihalide와 lanthanum molybdate를 촉매로 사용하여 Bi-layer와 Mo-layer에 각각 다른 종류의 활성점이 존재한다고 주장하였다.

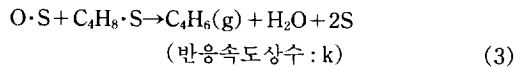
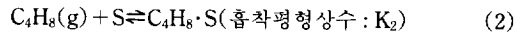
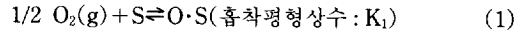
본 연구에서는 α , β 및 γ -phase의 bismuth molybdate 촉매를 각각 제조하고 각 촉매들의 반응성을 조사, 비교하여 활성이 우수한 촉매를 선정하고 그 촉매에 대하여 적절한 반응온도의 범위를 결정하며 여러 가지 반응조건에서 반응실험을 수행하고 그 결과를 분석, 검토하여 반응기구를 규명하는 한편 반응속도식을 도출하고 관련된 파라미터들을 온도의 함수로 결정하였다.

2. 반응기구 및 반응속도식

기존의 연구결과에 의하면 bismuth molybdate 촉매의 반응 활성점으로는 Bi 격자, Mo 격자, 격자산소, 흡착산소 및 vacant site 등을 열거할 수 있고 이를 고려하여 여러 가지 반응기구를 설정할 수 있는데 그 중에서 대표적인 것으로 Langmuir-Hinshelwood 반응기구와 Eley-Rideal 반응기구를 생각할 수 있다[11]. 또한 bismuth molybdate 촉매는 두 가지 서로 다른 금속산화물로 구성되어 있으므로 두 개의 서로 다른 흡착점을 고려하여 dual site Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 설정할 수 있다. 논의를 간편하게 하기 위하여 다음과 같이 기호를 정의하여 사용하기로 한다. 즉 S는 활성점을 나타내며 k는 표면반응 속도상수, 그리고 K_1 과 K_2 는 각각 산소와 butene의 흡착평형상수를 의미한다. 또한 각 성분의 분압을 P로 표시하는데 하첨자 O, B 및 BD는 각각 산소, butene 및 butadiene을 나타내는

것으로 한다.

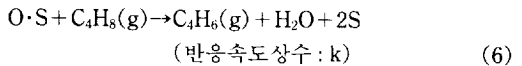
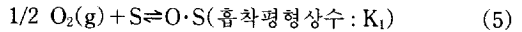
원자 흡착된 산소와 흡착된 butene이 반응하는 single site Langmuir-Hinshelwood 반응기구 중에서 표면반응이 율속단계이며 생성물의 탈착속도가 전체 반응속도에 영향을 미치지 않을 정도로 수월하게 진행되는 것으로 반응기구를 설정하면 반응식과 속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.



$$\text{rate} = \frac{k K_1 K_2 P_0^{1/2} P_B}{(1 + K_1 P_0^{1/2} + K_2 P_B)^2} \quad (4)$$

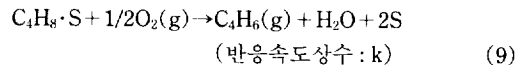
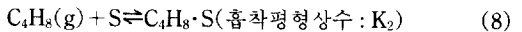
또한 원자 흡착되는 산소와 기상의 butene이 반응하거나 또는 흡착된 butene과 기상의 산소가 반응하는 Eley-Rideal 반응기구에서 표면반응이 율속단계이면 반응식과 속도식은 다음과 같이 표현된다.

흡착된 산소와 기상의 butene이 반응하는 경우 :



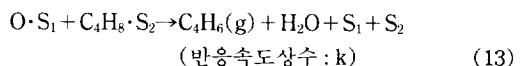
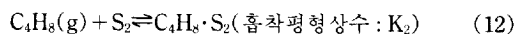
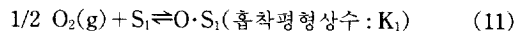
$$\text{rate} = \frac{k K_1 P_0^{1/2} P_B}{1 + K_1 P_0^{1/2}} \quad (7)$$

흡착된 butene과 기상의 산소가 반응하는 경우 :



$$\text{rate} = \frac{k K_2 P_0^{1/2} P_B}{1 + K_2 P_B} \quad (10)$$

다음으로 서로 다른 두 종류의 활성점이 있어 그 위에 원자 흡착한 산소와 분자 흡착한 butene이 서로 반응하는 dual site Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 고려하는데 표면반응이 율속단계이면 반응식과 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$\text{rate} = \frac{k K_1 K_2 P_0^{1/2} P_B}{1 + K_1 P_0^{1/2} + K_2 P_B + K_1 K_2 P_0^{1/2} P_B} \quad (14)$$

그밖에도 각 반응기구에서 반응물과 생성물의 흡착 및 탈착을 율속단계로 지정하기에 따라서 여러 유형의 반응 속도식을 유도할 수 있으며[12] 이들 속도식들을 적절하게 변형하면 반응속도와 반응물의 분압 사이에 선형성을 갖게 되는 형태로 정리할 수 있다. 이와 같이 변형된 식들에 대하여 반응실험결과를 적용하고 선형 회귀분석법을 이용하여 선형성을 검증함으로써 적절한 반응기구를 선정하고 그에 대응하는 반응속도식을 결정하고자 한다.

3. 실험

3-1. 촉매의 제조

Bismuth molybdate 촉매는 올레핀의 선택적 산화반응과 관련하여 많은 연구의 대상이 되고 있으며 그 제조방법도 다양하게 제시되어 있다[5, 13, 14]. 본 연구에서는 산성용액 공침법(coprecipitation method)과 염기성 용액 공침법으로 bismuth molybdate 촉매를 제조하였는데 Bi/Mo의 원자비가 서로 다른 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ (α -phase), $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ (β -phase) 및 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ (γ -phase)의 3종류를 제조하여 실험하였다. 이와 같이 Bi/Mo의 비가 다른 촉매를 제조하는데 있어 제조과정에서 각 상의 양론 조성에 비하여 Mo 분율 약간 과량이 되

도록 하여 반응시킨 후 과잉의 MoO_3 를 암모니아로 세척하여 제거함으로써 순수한 상의 촉매를 얻을 수 있었다.

촉매의 제조과정은 다음과 같다. 먼저 산성용액 공침법의 경우 암모니아 용액과 질산 용액으로 pH를 5로 유지하면서 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kokusan, 81%) 수용액과 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Hauashi, 98%) 수용액을 공침시켰으며, 염기성 용액 공침법의 경우 pH를 9 이상으로 유지하면서 tetra ethyl ammonium hydroxide (Fluka, 25 wt% in MeOH) 용액과 BiONO_3 (Junsei, 98%) 및 H_2MoO_4 (Osaka 약리화학, 80% as MoO_3)를 혼합하여 slurry 상태로 끓이면서 반응시켰다. 그리고 공침 후 침전물에 남아있는 과잉의 MoO_3 를 암모니아 용액으로 세척 제거하였으며 다시 증류수로 여러 번 세척한 후 500°C에서 2시간 이상 소성하여 촉매의 제조를 완료하였다.

제조된 촉매는 반응물의 촉매내부 확산저항의 영향을 무시할 정도로 낮추기 위하여 100 mesh 이하의 분말로 만들어 사용하였다.

3-2. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 반응부는 내경이 각각 5mm와 3mm되는 두 개의 석영관을 연결하여 수직 고정층 연속식 반응기 형태로 조립하였으며 전기로를 이용하여 반응기를 가

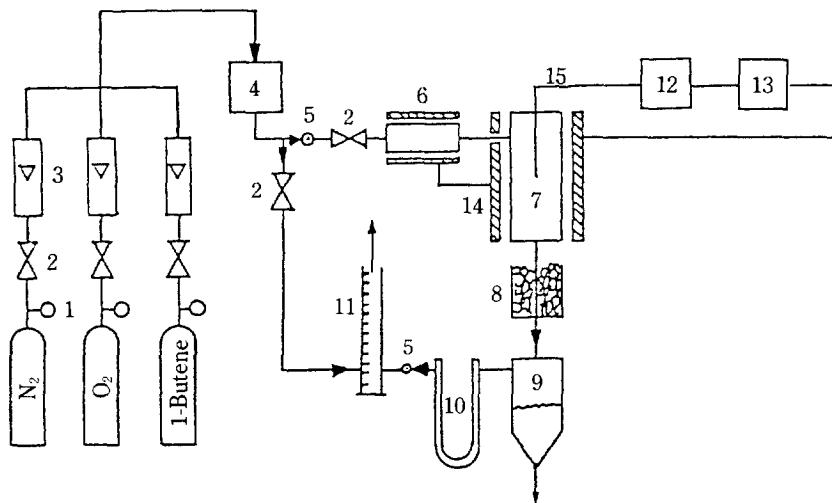


Fig. 1. Schematic diagram of the continuous flow reactor system.

- | | | | |
|-----------------------|------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1. Pressure regulator | 2. Needle valve | 3. Rotameter | 4. Gas mixer |
| 5. Sampling port | 6. Preheater | 7. Reactor | 8. Ice trap |
| 9. Phase separator | 10. Dehumidifier | 11. Soap film flowmeter | 12. Temperature controller |
| 13. On-off valve | 14. Furnace | 15. Thermocouple | |

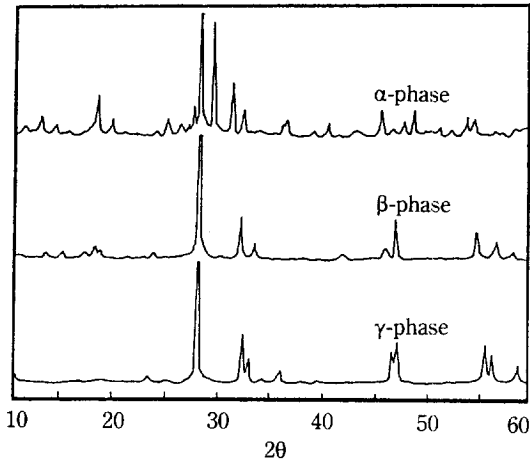


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the α , β and γ -phase catalysts, respectively.

열하였다. 촉매층 중간에 chromel-alumel 열전대를 설치하고 온도제어기를 이용하여 촉매층 온도를 일정하게 유지하였으며 석영관 반응기를 사용하여 무촉매 상태에서 반응시켰을 때 550°C 이하의 온도에서 1-butene의 열분해 반응은 무시할 수 있는 것으로 관찰되었다.

반응기체로는 고순도의 1-butene과 산소를 사용하였으며 회석제로는 질소를 사용하여 총유량을 조절하였다. 반응 생성물은 ice bath 응축기를 통과시키면서 기상과 액상으로 분리하였다. 액상생성물은 응축기 하부의 모세관을 통과시켜 포집하였으며 기상성분은 다시 실리카겔과 무수 염화칼슘으로 충전된 컬럼을 통과시켜 수분을 완전히 제거하였다. 반응기 전후에 마련된 시료 채취기로부터 1기압, 상온에서 일정량의 시료를 취하여 열전도도 검출기를 이용하는 gas chromatography로 조성을 분석하였는데 컬럼의 충전물질로는 dimethyl sulfolane(25% dimethyl sulfolane on shimalite)를 사용하였다. 이 컬럼을 통하여 시료 중의 성분들은 산소+질소, 이산화탄소, 미반응 1-butene, cis-2-butene, trans-2-butene 그리고 butadiene의 순서로 분리되었다.

4. 결과 및 검토

4-1. 촉매의 특성

제조된 여러 종류의 촉매에 대하여 각각 X-선 회절 분석을 실시하였으며 문헌에 보고된 분석결과들[14, 15]과 비교 검토하여 촉매의 결정구조를 확인하였다. Fig. 2는 α , β 및 γ -phase 촉매의 XRD pattern을 나타낸 것으로 각 phase 촉매의 특성을 나타내는 선회절 반사각 위치들이 문헌에 보고된 결과와 잘 부합하고 있다. β

및 γ -phase 촉매의 경우 매우 순수한 것으로 관찰되며 α -phase 촉매의 경우 XRD pattern상에 MoO_3 의 특성 peak가 동시에 나타나는 것으로 보아 α -phase 촉매에는 제거되지 않은 MoO_3 가 다소 포함되어 있는 것으로 추정된다. 또한 다양한 Bi/Mo의 원자비를 갖는 촉매의 XRD 분석결과로부터 Bi/Mo의 원자비가 증가할수록 α -phase에서 γ -phase로 전이되는 것을 확인할 수 있었다. α , β 및 γ -phase 촉매의 BET 표면적은 제조방법에 관계없이 각각 2.5 및 14 m^2/g 으로 γ -phase 촉매의 표면적이 가장 큰 것으로 나타났다.

4-2. 촉매의 활성

1-Butene의 산화 탈수소 반응에 대하여 Bi/Mo의 원자비를 달리한 여러 종류의 촉매들을 적용하고 그 활성을 비교, 검토하여 가장 우수한 촉매를 선정하였다. 실험결과로부터 1-butene의 전환율, butadiene의 선택도 및 butadiene의 생성속도는 다음과 같이 결정된다.

$$\text{전환율(conversion)} = \frac{\text{moles of 1-butene converted}}{\text{moles of 1-butene fed}} \times 100, \% \quad (15)$$

$$\text{선택도(selectivity)} = \frac{\text{moles of butadiene produced}}{\text{moles of 1-butene converted}} \times 100, \% \quad (16)$$

$$\text{Butadiene의 생성속도(rate)} = \frac{Y}{W/F} \cdot \frac{\text{g-mole}}{\text{g-cat. min}} \quad (17)$$

여기서 W와 F는 각각 촉매량(g)과 생성물의 유량(moles of butadiene/min)을, 그리고 Y는 생성기체 중 butadiene의 몰분율을 나타낸다.

Fig. 3은 산성법에 의해 제조된 α , β 및 γ -phase 촉매와 염기성법으로 제조된 α 및 γ -phase 촉매의 활성을 비교하여 나타낸 것이다. 각 촉매상에서 butene의 전환율은 470°C 근처에서 급격히 증가하였으며 염기성법으로 제조된 γ -phase 촉매가 전 온도범위에 걸쳐서 다른 촉매에 비하여 우수한 활성을 나타내었다.

Fig. 4는 염기성법으로 제조된 γ -phase 촉매상에서 반응 생성물의 조성을 나타낸 것으로 butadiene이 주 생성물이며 부 생성물인 이산화탄소와 이성질화 반응의 생성물인 cis-2-butene 및 trans-2-butene은 전 온도범위에 걸쳐서 각기 15% 이내로 미량 생성되었다. 한편 불완전 연소로 인한 일산화탄소의 생성량은 이산화탄소에 비하여 무시할 만하였다. 그리고 580°C 이상의 고온에서는 촉매의 sintering으로 인하여 촉매의 활성이 급격히 저하되었으며 열 분석 실험결과에 의하면 모든

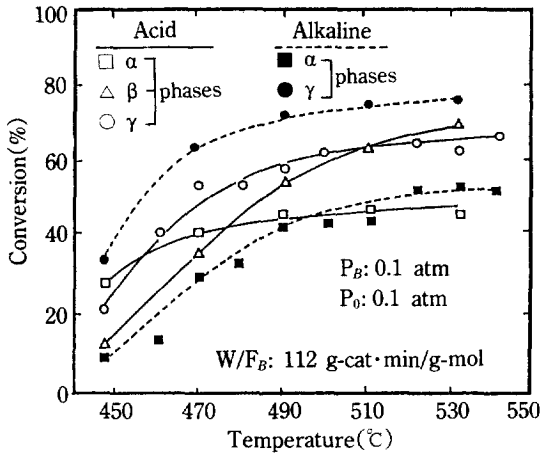


Fig. 3. Comparison of activities of the five catalysts for the 1-butene conversion at various temperatures.

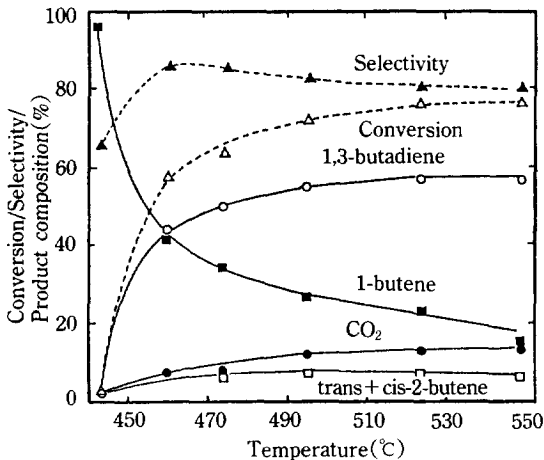


Fig. 4. Effect of the temperature on conversion, selectivity and product composition over the γ -phase catalyst.

촉매는 650°C를 전후하여 용해되는 것으로 확인되었다. Butadiene의 선택도는 460°C 이상의 온도에서 80% 전후로 거의 일정하게 유지되었으며 이와 같은 경향은 α 및 β -phase 촉매에서도 유사하게 나타났다.

한편 20시간에 걸쳐서 반응시간의 경과에 따른 비활성화 정도를 조사한 결과 선택도의 변화는 거의 없었으며 전환율은 2% 이내에서 약간 감소하는 경향을 보였다. 그리고 비활성화된 촉매의 활성은 500°C에서 산소를 100 ml/min으로 공급하여 가열할 때 쉽게 재생되었다.

또한 반응속도에 대한 총 유량의 영향을 조사한 결과 총 유량이 150 ml/min 이상일 때 반응속도는 거의 일정하게 유지되었으며 이에 근거하여 총 유량을 150

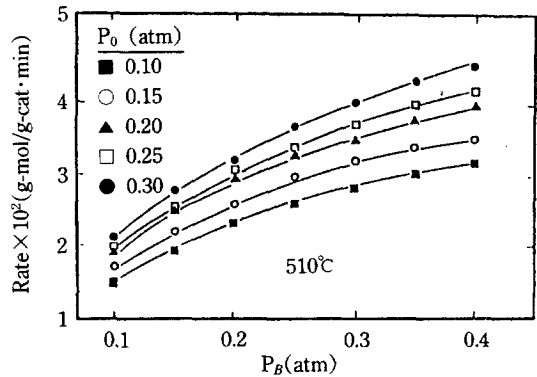


Fig. 5. Effect of the 1-butene partial pressure on the rate of butadiene formation at 510°C.

ml/min 이상으로 하면 촉매입자 주변의 물질전달 저항은 무시될 수 있는 것으로 간주하였다. 그리고 반응기구의 검증에 위한 반응실험에서는 미분형 해석이 가능하도록 7% 이하의 전환율을 갖는 반응조건하에서 실험을 실시하였다. 촉매입자 내부에 있어서 확산 및 열전도에 대한 저항에 관하여는 여러 판별기준이 제시되어 있으며[16] 본 연구에서는 그러한 저항의 영향을 무시할 수 있는 범위의 반응조건을 택하여 실험을 실시하였다.

4-3. 반응물 성분 분압의 영향

산소의 분압(0.1-0.3 atm), 1-butene의 분압(0.1-0.4 atm) 및 반응온도(490-530°C)의 변화에 따른 butadiene 생성속도의 변화를 조사, 분석하였다. Fig. 5는 510°C에서의 실험결과를 나타낸 것으로 butene 및 산소분압의 증가에 따라 butadiene의 생성속도도 증가하였으며 이와 같은 경향은 490, 500, 520 그리고 530°C의 온도에서도 마찬가지로 관찰되었다[12].

4-4. 반응기구의 검증 및 반응속도식의 결정

앞의 2절에서 제시된 반응속도식들에 실험결과를 적용하여 1-butene의 산화 탈수소 반응기구를 검증하고 그에 대응하는 반응속도식을 결정하고자 다음의 절차에 따라서 실험결과를 분석하였다. 먼저 반응속도식들을 적절하게 변형하면 반응물 성분의 분압과 반응속도의 실험결과들이 선형성을 나타낼 것으로 기대되는 좌표계를 구성할 수 있다. 이렇게 구성된 좌표계에서 실험결과를 중선형 회귀분석하여 직선성을 점검하고 이로부터 결정되는 반응속도상수 및 흡착평형상수들이 물리적인 의미를 갖게 되는지 검토하였다.

이러한 방법으로 분석, 검토한 결과 dual site Langmuir-Hinshelwood 반응기구가 가장 타당한 것으로 판

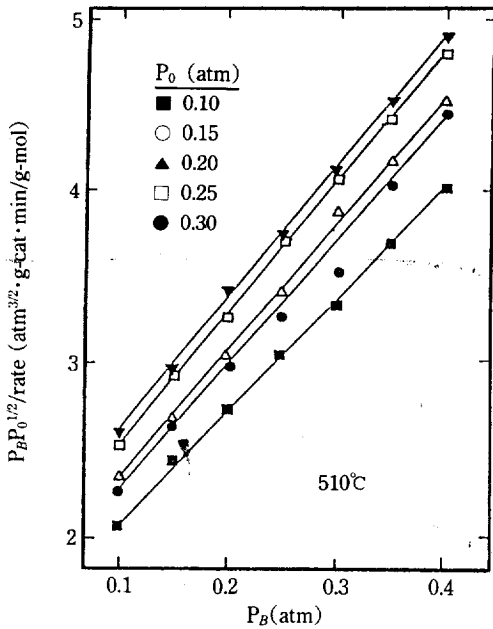


Fig. 6. Linear regression analysis of the experimental data for the oxidative dehydrogenation reaction of 1-butene at 510°C.

정되었다. 다른 반응기구들의 경우에는 실험결과의 선형회귀분석 결과가 선형성을 나타내지 않거나, 결정된 반응속도상수 또는 흡착평형상수들의 값이 음수로 되거나 또는 온도의존성에 있어서 모순을 나타내는 것으로 관찰되었다.

선형회귀분석 결과 타당한 반응기구로 추론된 dual site Langmuir-Hinshelwood 반응기구에 대하여 반응속도식은 식 (14)로 표현되며 이 식을 다음과 같이 변형할 수 있다.

$$\frac{P_0^{1/2} P_B}{\text{rate}} = \frac{1}{k K_1 K_2} + \frac{1}{k K_2} P_0^{1/2} + \left(\frac{1}{k K_1} + \frac{1}{k} P_0^{1/2} \right) P_B \quad (18)$$

이로부터 산소분압을 일정한 값으로 유지하고 butene의 분압을 변화시키면서 반응속도를 측정하여 ($P_0^{1/2} P_B/\text{rate}$)의 값을 P_B 에 대하여 그래프로 나타내면 직선성을 보일 것으로 예상된다. Fig. 6은 반응온도 510°C에서의 실험결과를 나타낸 것으로 5개의 산소분압에 대하여 위에서 논의한 직선성이 잘 나타나 있다. 실험을 실시한 다른 온도에서도 모두 양호한 직선성을 관찰할 수 있었으며[12] 이러한 결과는 dual site Langmuir-Hinshelwood 반응기구의 타당성을 입증하는 것으로 이해

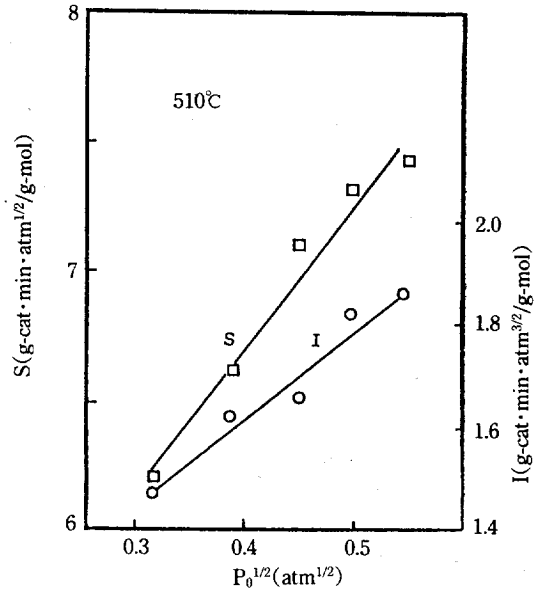


Fig. 7. Linear regression analysis for Eqs. (19) and (20) for the oxidative dehydrogenation reaction of 1-butene at 510°C.

Table 1. Physical constants contained in rate equation(14) at various temperatures

Rxn.	Temp. (K)	k (g-mol/g-cat.min)	K ₁ (atm ^{-1/2})	K ₂ (atm ⁻¹)
763	763	0.080	0.975	2.754
773	773	0.115	1.023	2.930
783	783	0.148	1.731	4.126
793	793	0.236	2.443	4.453
803	803	0.286	3.471	6.556

된다.

한편 식 (18)로부터 직선의 기울기(S)와 종축 절편(I)은 다음 식들로 표현된다.

$$S = \frac{1}{k K_1} + \frac{1}{k} P_0^{1/2} \quad (19)$$

$$I = \frac{1}{k K_1 K_2} + \frac{1}{k K_2} P_0^{1/2} \quad (20)$$

따라서 Fig. 6으로부터 각 직선의 기울기와 종축절편을 구하여 그 값들을 $P_0^{1/2}$ 에 대하여 그래프로 나타내면 역시 직선성을 보일 것으로 기대된다. Fig. 7은 510°C에서 위의 관계를 그래프로 나타낸 것인데 양호한 직선성을 보여주고 있으며 각 점은 98% 이상의 상관성을 갖는 것으로 분석되었다. 이러한 현상은 실험을 실시한

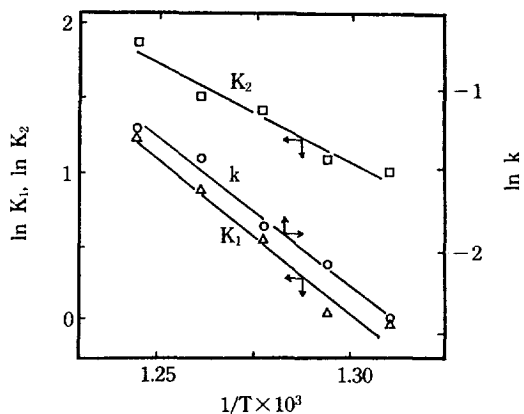


Fig. 8. Arrhenius plots for the reaction rate constant and the adsorption equilibrium constants of oxygen and 1-butene.

다른 온도에서도 유사하게 관찰되었다.

식 (19)와 (20)에 의하면 Fig. 7에서 결정되는 직선의 기울기와 종축절편의 값을 이용하여 해당되는 온도에서의 표면반응의 속도상수 k 와 산소의 흡착평형상수 K_1 및 butene의 흡착평형상수 K_2 를 계산할 수 있다. 이러한 방법으로 각 온도에서 결정된 반응속도상수와 흡착평형상수들의 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 제시된 k , K_1 및 K_2 의 값들을 각각 Arrhenius plot하여 온도 의존성을 조사한 결과 Fig. 8에 보인 바와 같이 작은 오차범위 이내에서 직선성을 나타내었다. 선형회귀분석에 의하여 이들 상수들의 온도의존성을 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\ln k = 23.4 - 19796.6/T \quad (21)$$

$$\ln K_1 = 27.2 - 20856.6/T \quad (22)$$

$$\ln K_2 = 18.2 - 13182.0/T \quad (23)$$

여기서 T 는 절대온도로서 K 의 단위를 가지며 표면반응 활성화 에너지는 39.3 kcal/mol, 그리고 산소와 1-butene의 흡착열은 각각 26.2 kcal/mol과 41.4 kcal/mol로 결정되었다.

5. 결 론

Bismuth molybdate 촉매상에서의 1-butene의 산화 탈수소 반응에 대하여 실험연구를 수행하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) Bi/Mo 원자비를 달리하여 제조된 촉매 중에서 염기성 용액 공침법에 의하여 제조된 γ -phase 촉매가

450-530°C의 온도범위에서 가장 우수한 활성을 나타내었다.

(2) 활성과 선택도가 높게 나타난 γ -phase 촉매상에서 선택도가 일정하게 유지되는 490-530°C의 온도범위에서 산소분압(0.1-0.3 atm) 및 1-butene 분압(0.1-0.4 atm)을 변화시키며 반응실험을 수행한 결과 종류가 다른 두 활성점에 산소와 butene이 각각 원자 및 분자 흡착하며 표면반응이 연속단계로 되는 dual site Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따라서 반응이 진행되는 것으로 확인되었다.

(3) Butadiene의 생성속도는 다음 식으로 표현될 수 있으며

$$\text{rate} = \frac{k K_1 K_2 P_0^{1/2} P_B}{1 + K_1 P_0^{1/2} + K_2 P_B + K_1 K_2 P_0^{1/2} P_B}$$

(g-mol/g-cat · min)

표면반응속도상수 k 와 산소 및 butene의 흡착평형상수 K_1 및 K_2 는 각각 다음과 같이 결정되었다.

$$\ln k = 23.4 - 19796.6/T$$

$$\ln K_1 = 27.2 - 20856.6/T$$

$$\ln K_2 = 18.2 - 13182.0/T$$

여기서 T 는 절대온도로서 K 의 단위를 갖는다.

(4) 표면반응의 활성화 에너지는 39.3 kcal/g-mol, 그리고 산소와 1-butene의 흡착열은 각각 26.2 kcal/g-mol과 41.4 kcal/g-mol이다.

REFERENCES

- Groggins, P. H.: "Unit Process in Organic Synthesis", 5th ed. McGraw-Hill, N. Y., 1958.
- Russel, R. P., Murphree, E. V. and Asbury, W. C.: *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, **42**, 1(1946).
- Mcketta, J. J. and Cunningham, W. A.: "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Vol. 5, Marcell Dekker, N. Y., 1977.
- Hearne, G. W. and Furman, K. E.: U. S. Patent 2,995,420(1961).
- Kolchin, I. K., Bobkov, S. S. and Margolis, L. Ya.: *Neftekhimiya*, **4**, 301(1964).
- Voge, H. H. and Adams, C. R.: *Advan. in Catalysis and Related Subject*, **17**, 151(1967).
- Batist, R. H. A., Kinderen, A. H. W. M. and Schuit, G. C. A.: *J. Catal.*, **12**, 45(1968).
- Adams, C. R.: *Proc. Intern. Congr. Catal.*, 3rd., Amsterdam, **1**, 240(1956).

9. Matsuura, I. and Schuit, G. C. A.: *J. Catal.*, **20**, 19 (1971).
10. Miura, H., Arai, Y., Sugiyama, K. and Matsuda, T.: *J. Catal.*, **68**, 264(1981).
11. Smith, J. M.: "Chemical Engineering Kinetics", 3rd ed., McGraw-Hill, N. Y., 364(1981).
12. Yum, S.-B.: Ph. D. Thesis, Seoul National Univ. (1988).
13. Batist, P. H. A., Lippens, B. C. and Schuit, G. C. A.: *J. Catal.*, **5**, 55(1966).
14. Oeffelen, D. A. G., Hoff, J. H. C. and Schuit, G. C. A.: *J. Catal.*, **95**, 84(1985).
15. Boutry, P., Montarnal, R. and Wrzyszc, J.: *J. Catal.*, **13**, 75(1969).
16. Mears, D. E.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, **10**, 54(1971).