

Bi-Sb 酸化物 固體粒子上에서 Isobutyraldehyde로 부터 Methacrolein으로의 酸化脫水素反應

鄭 雨 昌*

The Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of Isobutyraldehyde to Methacrolein Over Bismuth-Antimony Oxide Particles

*Woo Chang Chung

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

Abstract

The kinetics of oxidative dehydrogenation of isobutyraldehyde to methacrolein over bismuth-antimony oxide particles were investigated in both thermal balance and fixed bed reactors.

For the behavior of bismuth-antimony oxide particles, the reduction rate by feed gas and the regeneration rate by air could be analyzed by applying uniform reaction model, and it was found that these reactions were first order with respect to oxygen atom in bismuth-antimony oxide. In the respect of fluids, the rate controlling step was the surface reaction which produced a mole of methacrolein dimer by the reaction between two moles of isobutyraldehyde adsorbed on two active sites and oxygen atom in bismuth-antimony oxide.

緒 論

종래 carbonyl hydrocarbon 을 酸化脫水素하기 위해 서 金屬酸化物^{1~11)}을 이용한 많은 研究가 보고된 바 있다. 菊池¹²⁾는 Bi-Sb酸化物 固體粒子 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_3$) 상에서 isobutyraldehyde (IBA) 로 부터 methacrolein (MAC) 으로 酸化脫水素시키는 데 비교적 選擇性이 좋 게 진행시킬 수 있다고 보고했다. 특히 IBA는 oxo process 에서 副產物로 생성되는데 이를 MAC로 전환 시킨다는 것은 工業적으로 매우 중요하다.

Bi-Sb 酸化物 固體粒子上에서 IBA 로부터 MAC 에로 의 酸化脫水素反應은 IBA의 脫水素가 酸化物 固體粒子 中の 酸素原子에 의해서 진행되기 때문에 非均質氣固 相 反應이라고 볼 수 있다.

(O) : Bi-Sb 酸化物 固體粒子중의 酸素原子

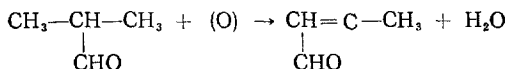
즉 이 反應이 진행됨에 따라 酸化物 固體粒子는 還元되 어서 活性이 저하되기 때문에 公기에 의해서 酸化시켜 再生시켜야 한다.

따라서 金屬酸化物 固體粒子에 대해서 還元과 再生을 반복하는 순환과정을 생각할 수 있다.

본연구에서는 Bi-Sb 酸化物 固體粒子 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_3$) 상에서 IBA의 MAC 에로의 酸化脫水素反應을 熱天秤反應裝置와 固定層反應裝置를 이용해서 速度論의解析을 했다. 熱天秤反應裝置에서는 氣相成分을 일정하게 유지해서 固相중의 酸素原子濃度의 變化速度를 測定했고, 還元된 固相을 다시 公기에 의해서 再生할때의 速度도 測定했다. 또 固定層反應裝置에서는 固相중 酸素原子의 濃도가 일정할때 氣相중의 成分의 變化速度를 測定했다.

實 驗

1. Bi-Sb酸化物 固體粒子的 調製



*漢陽工大 化學工學科

Bi-Sb 酸化物 固體粒子가 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sb}_2\text{O}_4$ 로 되게끔 bismuth nitrate 및 antimony trichloride를 秤量해 놓는다. Bismuth nitrate를 稀鹽酸에 용해시킨 다음 암모니아수를 가해서 pH 6으로 固定시킨다. 그러면 이때 bismuth hydroxide의 침전물이 생긴다. 이것을 濾過해서 水洗한다. 한편 antimony trichloride는 稀鹽酸에 용해시킨 다음 이것에 다량의 물을 가해서 加水分解시키면 antimony trioxide가 沈澱된다. 이것을 鹽素이온이 검출되지 않을 때까지 여러번 水洗해서 濾過한다. 이 bismuth hydroxide와 antimony trioxide의 沈澱物을 잘 섞어서 $120\sim 130^\circ\text{C}$ 에서 乾燥시켜 粉末로 한다. 蒸發접시에서 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 로 加熱한 다음 壓縮成型해서 粉碎한다. 粒徑 8~12 mesh의 것을 酸素氣流중 600°C 에서 5時間 燒成해서 本실험에 사용했다.

2. Gas 分析

IBA, MAC, CO 및 CO_2 의 分析은 gas chromatograph를 이용했으며, Table 1에 각 成分에 대한 分析 조건을 표시했다. 이때 内部標準物質로서는 N_2 를 취했다.

Table 1. Conditions of Analysis by Gas Chromatography

Component	Column packings	Length of column	Carrier gas	Temp. of column
IBA	PEG 20M	0.75m	H_2	60°C
MAC	Silicone DC550	3.00m		
CO	Molecular Sieve 5A	1.00m	H_2	Room temp.
CO_2	Silica gel	2.00m	H_2	Room temp.

3. 實驗裝置 및 方法

사용한 實驗裝置의 略圖를 Fig. 1에 나타냈다. N_2 가스는 건조제를 통과시킨 다음 恒溫槽내에 있는 IBA飽和器에 보내진다. 여기서 IBA가 N_2 가스중에 蒸發되어서 Bi-Sb 酸化物 固體粒子가 들어 있는 反應裝置에 공급된다. 熱天秤反應裝置에서는 天秤에 매달려 있는 13 mesh의 stainless steel cage에 소량의 固體粒子(約 0.75 g)를 넣어 IBA에 의한 還元 및 空氣에 의한 再生反應중 氣相成分이 일정히 유지되게끔 했다. IBA에 의한 還元 및 空氣에 의한 再生速度는 固體粒子的 重量變化를 天秤에 의해 측정해서 구했다. 還元反應에서는 反應중 氣相成分이 일정한가를 확인하기 위해서 反應管出口 가스를 가끔 分析해 보았다.

固定層反應裝置에는 約 9.5 g의 8~12 mesh Bi-Sb 酸化物 固體粒자를 충전했으며 여기에 原料 가스를 공급해서 IBA의 脫水素速度를 測定했다.

본실험에서는 溫度를 370°C 에서 430°C 까지 변경했

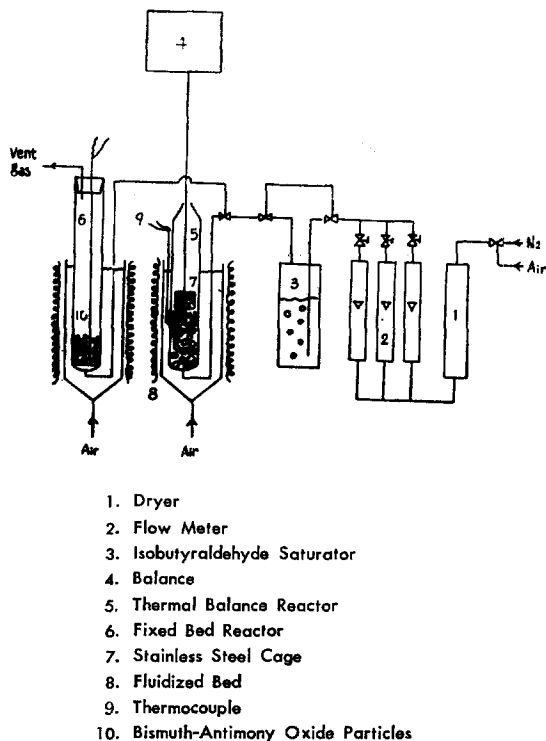


Fig. 1 Schematic Diagram of the Experimental Apparatus

고 原料供給速度를 $30\sim 200\text{ cc/min}$ 및 原料중 IBA의 組成을 5.5~14.5 mol%의 범위내에서 변경시켰다.

본실험에 사용된 原料 IBA는 日本和光純藥工業株式會社製試藥一級의 것을 사용하였다.

實驗結果 및 考察

1. Bi-Sb 酸化物 固體粒子的 還元 및 再生

IBA에 의한 還元 및 空氣에 의한 酸化를 반복함에 따라 Bi-Sb 酸化物 固體粒子중 酸素原子의 變化率 x_s^* 의 時間에 대한 관계를 Fig. 2에 圖示했다.

還元, 再生의 순환操作에서 變化率 $x_s \approx 0.27$ 까지 還元시킨 다음 再生操作으로 移動했는데 이것은 이 變化率 以上이 될 때까지 IBA에 의해 還元시키면 空氣酸化에 의한 再生이 不可能하기 때문이다. 즉 $x_s \approx 0.27$ 이 空氣酸化에 의한 再生可能限界點이다. 순환操作이 進행됨에 따라 酸化物 固體는 空氣酸化에 의해서 완전히 원상태로 再生되지 않았다. 이러한 현상으로 보아 酸化物 固體粒子的 壽命이 순환操作이 進행됨에 따라 점점 減少됨을 알 수 있다.

* x_s 는 反應開始前의 固體粒자를 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sb}_2\text{O}_4$ 로 해서 計算했다.

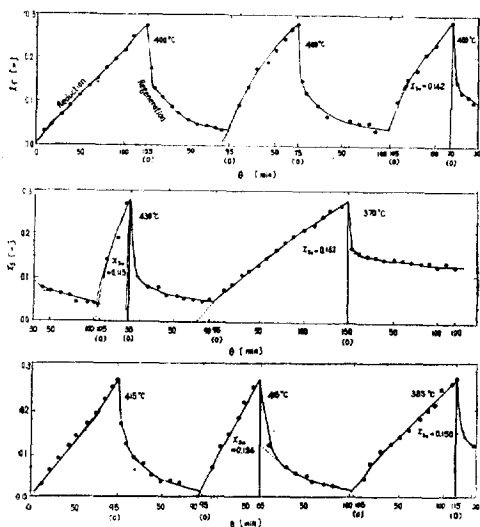


Fig. 2 Cyclic Operation

還元 및 재생중 酸化物 固體粒子的 斷面을 偏光顯微鏡에 의해 관찰한 결과 均一反應모델 (uniform reaction model)이 적용될 수 있음을 확인했다.

1-1. IBA에 의한還元

IBA에 의한還元反應에 있어서 Bi-Sb 酸化物 固體에 대하여 粒子내 均一反應모델을 적용하고 固體粒子내 酸素原子의 濃度에 대한 反應速度가 그때의 粒子내 酸素原子濃度の 1차에 비례한다고 하면

$$r_{(R)} = -k_{(R)} C_S f(P_I, P_M) \quad (1)$$

로 되고, 粒子내 酸素原子濃度の 變化率에 대해서는

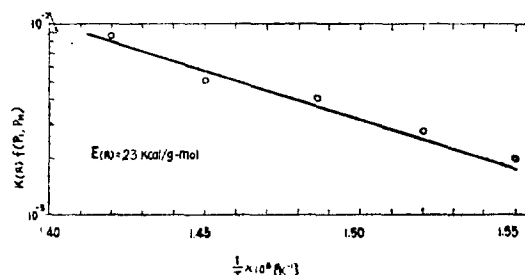
$$\frac{dC_S}{d\theta} = -C_{S_0} \frac{dx_S}{d\theta} = -k_{(R)} C_{S_0} (1-x_S) f(P_I, P_M) \quad (2)$$

로 된다. 여기서 $f(P_I, P_M)$ 은 IBA와 MAC의 分壓의

函數로 表示되는데 이還元反應에서는 각 反應溫度에서 反應管出口 가스를 分析한 결과 IBA로부터 MAC에로의 變化率은 전부 5% 이하였으므로 $f(P_I, P_M) = \text{const.}$ 로 놓았다. (2)식을 積分하면

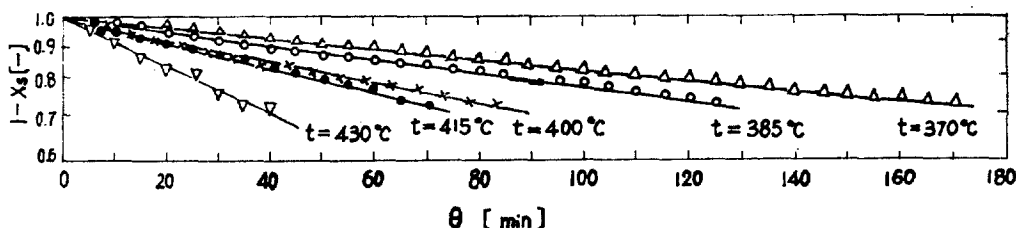
$$\ln(1-x_S) = -k_{(R)} f(P_I, P_M) \theta \quad (3)$$

가 된다. 각還元反應溫度에 대해서 얻어진 결과를 Fig. 3에 圖示했다. Fig. 3에 의하면 (3)식이 잘 적용됨을 알 수 있다. 특히還元反應開始時間은 Fig. 2에 있는還元反應의 曲線을 $x_S=0$ 에 外插해서 그 交點을 취했다. Fig. 3에서 각 反應溫度에 대한 直線의 기울기로부터 $k_{(R)} f(P_I, P_M)$ 이 구해지며 $k_{(R)} f(P_I, P_M)$ 의 溫度依存性을 Arrhenius plot 한 것이 Fig. 4이다. Fig. 4로부터 活性化 에너지 $E_{(R)}=23.0 \text{ kcal/g-mol}$ 임을 알았다.

Fig. 4 Temperature Dependence of $k_{(R)} f(P_I, P_M)$

1-2. 공기에 의한再生

Fig. 2에 圖示한 바와 같이 공기에 의한再生曲線은 反應이 빠른 부분과 느린 부분인 두 부분으로 나눌 수 있다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 처음에는 Bi-Sb 酸化物중 表面金屬이 직접 공기와 접촉해서 反應하기 때문에 反應速度가 빠르다고 설명할 수 있다. 두번째 단계인 反應速度가 느린 부분은 全表面이 酸化된 다음에는 공기가 固體粒子的 内部金屬과 反

Fig. 3 Plots of $1-x_S$ vs. θ for Reduction of Bi-Sb Oxide at Feed Rate=61.5 cc/min and $P_{I_0}=0.0914 \text{ atm}$

應하기 위해서 表面의 酸化金屬을 통해 擴散해 들어가
기 때문이라고 설명할 수 있다.

反應速度가 느린 부분에 대해서 粒子內 均一反應모델
이 적용된다고 하고 Bi-Sb 酸化物 固體粒子內 酸素原子
의 濃度에 대한 反應速度가 $C_{S_0}-C_S$ 에 대하여 1次라
고 하면

$$r_0 = k_{(0)} (C_{S_0} - C_S) \quad (4)$$

가 된다. 粒子內 酸素原子濃度の 變化率에 주목하면

$$\frac{dC_S}{d\theta} = -C_{S_0} \frac{dx_S}{d\theta} = k_0 C_{S_0} x_S \quad (5)$$

가 된다. 여기에서 酸化反應에 의한 공기중 酸素分壓의
變化는 무시된다고 한다. (5) 式을 積分하면

$$\ln\left(\frac{x_{S_0}}{x_S}\right) = k_{(0)} \theta \quad (6)$$

가 된다. 각 酸化反應溫度에 대해서 얻어진 결과를 圖示
한 것이 Fig. 5 이다. 이때 $\theta=0$ 에 있어서의 變化率 x_{S_0}
는 Fig. 2에서의 酸化反應의 曲線을 $\theta=0$ 에 外插해서 구

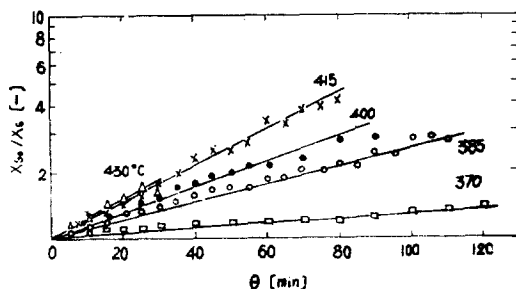


Fig. 5 Plots of x_{S_0}/x_S vs. θ for Regeneration of Bismuth-Antimony Oxide at Air Rate 28 cc/min

했다. Fig. 5는 (6) 式이 잘 적용될 수 있음을 보여주고
있다.

Fig. 5에서 각 反應溫度에 대한 直線의 기울기로부터
 $k_{(0)}$ 가 구해지며 이 결과를 plot한 것이 Fig. 6이다. 또
이 Fig. 6에 각 溫度에 대한 x_{S_0} 도 plot해 보았다. Fig.
6으로부터 再生할 때의 活性化 에너지는 溫度에 따라
變함을 알 수 있다.

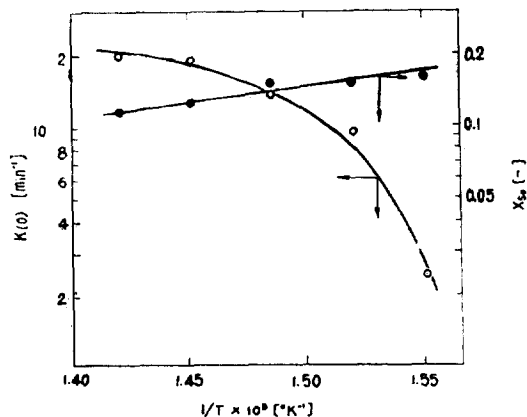


Fig. 6 Temperature Dependence of $K_{(0)}$ and x_{S_0}

2. IBA의 脫水素反應

Fig. 7에 成分 J의 原料에 대한 몰비 y_J 를 反應時間에
대해서 plot했다. Fig. 7에 의하면 20분이후부터 60분
까지는 y_J 의 값이 거의 일정했다. 이것으로 보아 20분
부터 60분까지는 Bi-Sb 酸化物 固體粒子的 活性이 일정

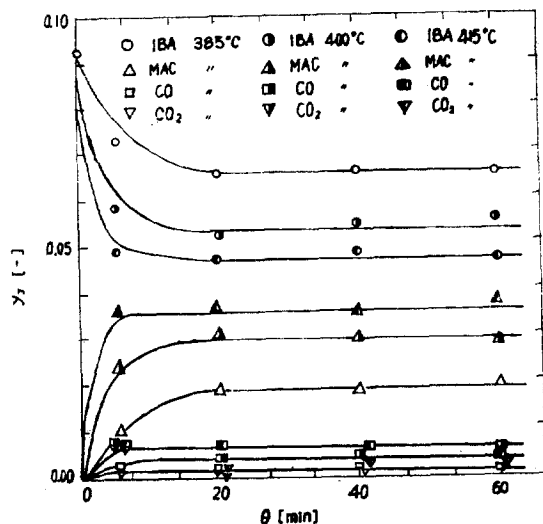


Fig. 7 Effect of θ on the y_J at Feed Rate 61.5 cc/min and $P_{I_0}=0.0914$ atm

하다고 보고 이 범위에서 原料供給流速을 변경시키면서
速度式 data를 얻었다. 본 실험의 범위내에서는 CO 및
CO₂가 3%이하로 측정되었고, MAC에로의 IBA의 選
擇度가 약 80%였다. 酸化物 固體粒子的 活性이 일정

하다고 보고 y_I 및 y_M 에 대한 W/F_0 의 영향을 플로트한 것이 Fig. 8이다. 여기에서 선 및 점선은 (8)식을 사용해서 계산해서 플로트한 것이다.

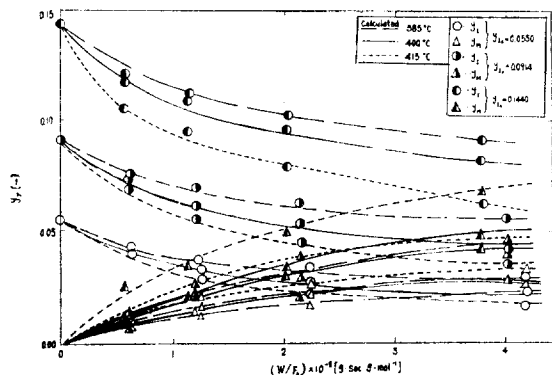


Fig. 8 Effect of W/F_0 on y_I

反應流體에 plug flow를 가정해서 기초식

$$\frac{dy_I}{d(W/F_0)} = r_I \quad (7)$$

로부터 Fig. 8의 결과를 圖微分해서 얻어진 反應速度와 IBA 및 MAC의 反應管出口에서의 分壓 P_I 및 P_M 과의 관계를 검토한 결과

$$-r_I = \eta r_M = \frac{k(1-x_s)P_I^2}{(1 + K_I P_I + K_M P_M^2)^2} \quad (8)$$

이 성립되었다. 여기서 η 는 IBA로부터 MAC에로의 選擇率로 0.80이었다. (8)식을 변형하면

$$\frac{P_I}{\sqrt{-r_I}} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{k(1-x_s)}} + \frac{K_M}{\sqrt{k(1-x_s)}} P_M^2 \right\} + \frac{K_I}{\sqrt{k(1-x_s)}} P_I \quad (9)$$

가 된다. 여기서 x_s 의 변화는 각 反應이 끝날때까지 거의 0.05이하였으므로 x_s 는 일정하다고 볼 수 있다. (9)式으로부터 P_M 이 일정할때 P_I 와 $P_I/\sqrt{-r_I}$ 의 사이에는 直線관계가 성립함을 알 수 있다. Fig. 9에 각 反應溫度에 대해서 이 관계를 圖示했다. Fig. 9의 直線의 기울기로부터 $K_I/\sqrt{k(1-x_s)}$ 가 구해지며 切片으로부터 각 P_M 의 값에 있어서의 $1/\sqrt{k(1-x_s)} + K_M P_M^2/\sqrt{k(1-x_s)}$ 의 값이 구해진다. 이 결과를 이용해서 Fig. 10에 P_M^2 과 $1/\sqrt{k(1-x_s)} + K_M P_M^2/\sqrt{k(1-x_s)}$ 의 관계

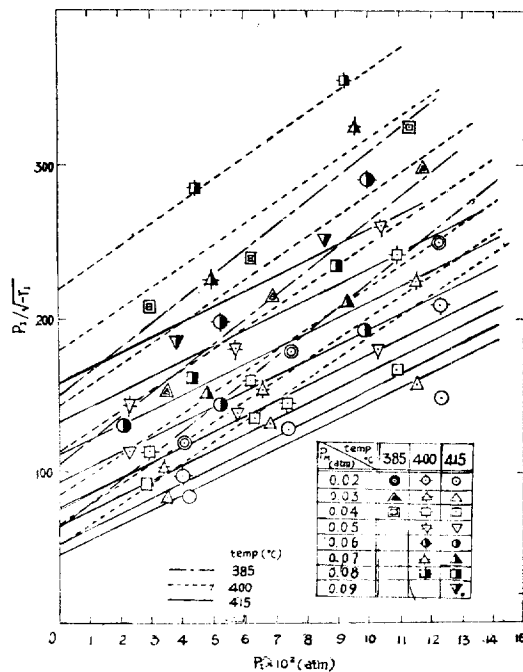


Fig. 9 Plot of $P_I/\sqrt{-r_I}$ vs. P_I

를 플로트 했다. Fig 10의 直線의 기울기 및 切片으로부터 각각의 $K_M/\sqrt{k(1-x_s)}$ 및 $1/\sqrt{k(1-x_s)}$ 의 값이 구해지며 이들값과 Fig. 9에서 구해진 $K_I/\sqrt{k(1-x_s)}$

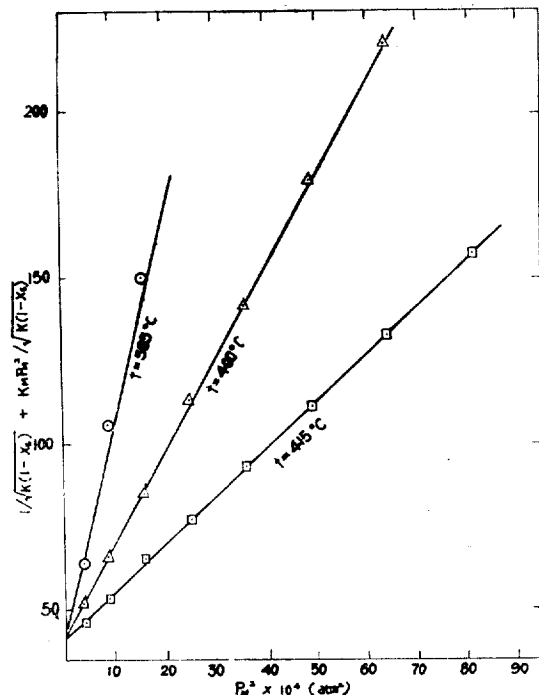


Fig. 10 Plots of $1/\sqrt{k(1-x_s)} + K_M P_M^2/\sqrt{k(1-x_s)}$ vs. P_M^2

의 값으로부터 각 反應溫度에 대한 $k(1-x_s)$, K_I 및 K_M 을 계산해서 그 결과를 Table 2에 표시했다. Table 2를 플롯한 것이 Fig. 11이다. Fig. 11의 直線의 기

Table 2. Temperature Dependence of $k(1-x_s)$, K_I and K_M

	385°C	400°C	415°C
$k(1-x_s)$	5.54×10^{-4}	5.81×10^{-4}	6.10×10^{-4}
K_I	39.9	31.8	25.0
K_M	1520	680	350

울기로부터 活性化 에너지, $E=3$ kcal/g-mole, IBA의

에로의 酸化脫水素反應의 速度는 熱天秤反應裝置로부터 固體粒子內 酸素原子濃度에 關係 1次인 것을 알았고 이 결과를 이용해서 固定層反應裝置에서 流體에 關係한 速度式을 求한것이 (8)式이다.

(2) Bi-Sb 酸化物 固體粒子는 IBA에 의한 還元에서 固體粒子內 酸素原子의 變化率이 0.27의 범위내에서 空氣酸化에 의한 再生이 가능했다.

(3) 還元된 固體粒子를 一定한 溫度에서 空氣에 의해 再生시킬 때는 反應速度가 빠른 過程과 反應速度가 比較的 느린 過程인 2段階로 나눌 수 있었으며, 後者の 경우의 速度式은 (4)式이다.

使用記號

C_S : Concentration of oxygen atom in bismuth-antimony oxide [g-atom g-particle⁻¹]

C_{S_0} : Initial concentration of oxygen atom in bismuth-antimony oxide [g-atom g-particle⁻¹]

E : Activation energy for dehydrogenation of isobutyraldehyde [kcal g-mol⁻¹]

$E_{(R)}$: Activation energy for reduction of bismuth-antimony oxide [kcal g-mol⁻¹]

F_0 : Feed rate [g-mol sec⁻¹]

$(I)_a$: Adsorbed isobutyraldehyde

k : Rate constant for fluids [g-mol g⁻¹ sec⁻¹ atm⁻²]

$k_{(0)}$: Rate constant for regeneration of bismuth-antimony oxide [min⁻¹]

$k_{(R)}$: Rate constant for reduction of bismuth-antimony oxide [min⁻¹]

K : Adsorption equilibrium constant

$(M_2)_a$: Adsorbed methacrolein dimer

P : Partial pressure [atm]

Q : Adsorption energy [kcal g-mol⁻¹]

r : Reaction rate for fluids [g-mol g⁻¹ sec⁻¹]

$r_{(0)}$: Rate of regeneration of bismuth-antimony oxide [g-atom g⁻¹ min⁻¹]

$r_{(R)}$: Rate of reduction of bismuth-antimony oxide [g-atom g⁻¹ min⁻¹]

T : Absolute temperature [°K]

W : Weight of initial bismuth-antimony oxide [g]

x_s : Fraction of remained oxygen atom to original total oxygen atom in bismuth-antimony oxide [—]

x_{S_0} : Fraction of remained oxygen atom to original total oxygen atom in bismuth-antimony oxide

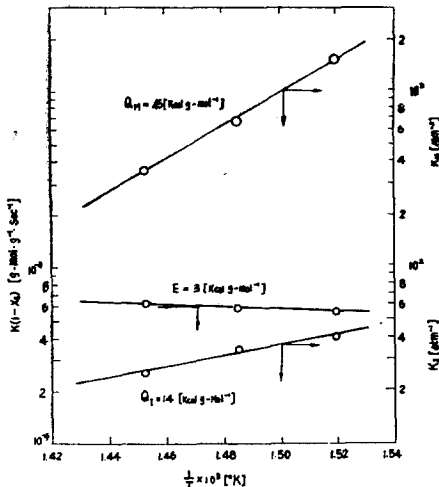
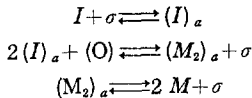


Fig. 11 Temperature Dependence of $k(1-x_s)$, K_M and K_I

吸着熱 $Q_I=14$ kcal/g-mole 및 MAC의 吸着熱 $Q_M=45$ kcal/g-mole 임을 알았다.

(8)式으로 표시된 反應速度式에 대응하는 反應機構로서는



가 생각된다. 즉 活性點에 吸着된 2몰의 IBA가 Bi-Sb 酸化物 固體粒子중 酸素原子와 反應해서 吸着된 2 量體의 MAC를 생성하는 表面反應이 律速段階이다.

結 論

(1) Bi-Sb 酸化物 固體粒子에 의한 IBA로부터의 MAC

when slow rate was extrapolated to time zero at the point that rapid rate was changed to slow rate in regeneration [—]

y_J : Moles of J component in reactor exit gas per mole of nitrogen and isobutyraldehyde fed [—]

σ : Active site

θ : Time [min]

η : Selectivity [—]

Subscript

I : Isobutyraldehyde

M : Methacrolein

o : Refers to initial condition

引用文献

- 1) C. W. Hargis, and H. S. Young; *Ind. Eng. Chem.*, 5, 72 (1966).
- 2) C. J. Matthews, and C. F. H. Tipper; *J. Appl. Chem.*, 17, 81 (1967).
- 3) C. F. H. Tipper and B. H. Williams; *J. Appl. Chem.*, 14, 315 (1964).
- 4) J. L. Callahan, R. K. Grasselli, and E. C. Milberger; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9, 134 (1970).
- 5) C. J. Matthews, and C. F. H. Tipper; *J. Appl. Chem.*, 17, 71 (1967).
- 6) C. R. Adams, and T. J. Jennings; *J. Catal.* 3, 549 (1964)
- 7) K. Aykan; *J. Catal.* 12, 281 (1968).
- 8) R. K. Grasselli, and J. L. Callahan; *J. Catal.* 14, 93 (1969).
- 9) C. J. Matthews, and C. F. H. Tipper; *J. Appl. Chem.*, 17, 74 (1967).
- 10) P. Boutry, P. Montarnal and J. Wrzyszczy; *J. Catal.* 13, 75 (1969).
- 11) 伊香輪恒男; 東京工業大學 修士論文 (1969).
- 12) 菊池幸雄; 東京工業大學 卒業論文 (1970).