

헤테로폴리산계 촉매에 의한 n-Butene 의 이성화反應

金弘坤 · 金在振 · 李華榮 · 李載聖

서울대학교 工科大学 化學工學科

(1982년 7월 31일 접수)

Isomerization of n-Butenes over Heteropoly Acid Compounds

Hong Gon Kim, Jae Jin Kim, Wha Young Lee and Jai-Sung Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Seoul National University, Seoul 150, Korea

(Received; July 31, 1982)

要 約

酸化反應에 有効한 固體 헤테로폴리 12-몰리브도 磷酸과 그의 金屬鹽 觸媒를 利用하여 n-Butene 의 이성화 反應性 및 選擇性의 變化를 調査함으로써 觸媒의 特性을 檢討하였다. 觸媒表面에 水分이 供給되던 反應性 및 活性持續도가 向上되었으며, 基本酸內의 水素이온을 一部만 置換시켜 金屬鹽을 製造하던 向上된 活性도를 나타내었다.

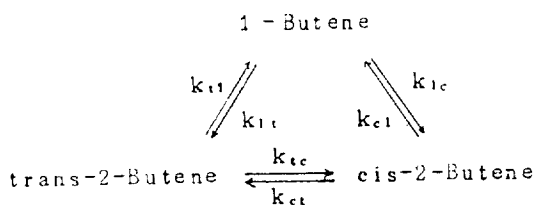
ABSTRACT

Heteropoly acids and their related compounds function not only as acidic solid catalysts with redox characteristics, but also as catalysts selective to the oxidation reaction like the formation of methacrylic acid from methacrolein. For the investigation of their catalytic characteristics, the isomerization of n-butenes was studied using the catalysts of 12-molybdo phosphoric acid and its several metal salts. The catalytic activities of heteropoly acid were increased with the injected water vapor, and metal salts prepared with partial exchange of hydrogen ions gave much higher activities.

1. 緒 論

헤테로폴리산은 2種 이상의 다른 酸基가 酸素原子를 共有해서 生成되는 縮合酸으로서, 近年에 아크릴로니트릴 合成時의 Ammoxidation 用 觸媒로 開發된 以後 강한 酸性을 띠는 酸化 用 觸媒로 알려져 있으며,^{3,6)} 특히 12-몰리브도磷酸과 그의 金屬鹽은 메타크롤레인으로부터 메타크릴산의 製造와 같은 低級 올레핀과 알데히드 등의 酸化反應에서 特出한 觸媒活性을 나타내고 있다.^{3,6)} 또한 강한 固體酸이면서도 同時에 酸化-還元의 二元的 機能을 나타내는 特性을 갖고 있고, 中心原子와 配位原子의 元素들을 多樣하게 變化시킬 수 있으므로 여러가지 觸媒로서의 活用可能性이 큰 化合物로도 期待되고 있다. 헤테로폴리산의 縮合構造에 對해서는 많은 解析이 進行되었으나,^{1,2)} 酸도와 表面構造 등의 觸媒表面特性에 對한 研究은 最近에 行해지고 있다.^{4,5)}

本 研究에서는 헤테로폴리 12-몰리브도 磷酸系 觸媒를 利用하여, butene 以外の 物質이 關與하지 않는 n-butene 의 異性化 反應을 進行시킴으로써 觸媒의 特性을 調査하고, 그의 反應機構를 解析해 보았다. Butene 의 異性化 反應은 分子再配列에 對한 研究의 가장 簡單한 形態中的 하나로서, 2-butene 의 cis 形과 trans 形の 變形,¹²⁾ 1-과 2-의 二重結合位置의 移動,¹¹⁾ n-butene 과 isobutylene 사이의 炭素骨格變形¹³⁾ 등 3가지의 가능한 反應形態를 갖는다. 이 中 觸媒上에서 炭化水素의 骨格構造變形이 없는, 올레핀의 二重結合構造 및 cis-trans 間의 異性化 反應은 一般的으로 세 物質間의 相互反應을 하며, 특히 酸化物 觸媒上에서는 反應이 一次 反應次數의 經路를 따르는 것으로 알려져 있다.^{7,8,9)}



그러나 La_2O_3 ,^{14),15)} $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ¹⁰⁾ 등의 觸媒에 對해서는 各 物質을 中間生成物로 보는 反應經路가 보고 되고 있어, 一定한 反應經路는 아직 밝혀지지 않은 狀態이다.

2. 實 驗

2.1. 觸媒의 製造²⁾

本 實驗에 使用된 헤테로폴리酸系 觸媒의 基本 物質인 12-몰리브도磷酸(12-Molybdophosphoric Acid, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)은 無水몰리브덴酸(MoO_3)과 85% 磷酸을 蒸溜水에 $\text{P}:\text{Mo} = 1:12$ 가 되게 섞어 適當한 酸性範圍의 PH 下에서 加熱하여 製造하였으며, 그의 金屬鹽들은 基本酸의 水素이온과 金屬이온의 置換比에 따른 理論的 混合에 依存하여 置換할 金屬의 炭酸鹽 또는 窒酸鹽 등을 添加하여 適當한 酸性範圍의 PH 下에서 加熱하여 製造하였다. 이는 Tsigdinos²⁾의 製造方法을 따른 것으로서, 이와 같이 製造된 몰리브덴系 헤테로폴리酸과 그의 金屬鹽들은 $\text{P}:\text{Mo} = 1:12$ 의 比로 結晶化된다.²⁾ 實驗에 使用된 觸媒들의 要約된 製造方法은 Table 1과 같다.

2.2. 觸媒의 結晶構造 分析

觸媒의 結晶水 및 結晶構造의 確認을 爲하여 熱分析과 X-線回析分析을 行하였다. 헤테로폴리酸系 觸媒의 特徵인 多量의 結晶水分子는 TGA (質量變化分析)의 減量曲線에서 測定된 質量變化率로부터 求하였으며 各 觸媒에 對한 熱分析結果를 Table 2에 例示하였다. 一般的으로 觸媒內에 含有된 結晶水는 50~100°C 附近의 一次脫水, 100~150°C 附近의 二次脫水에 依해 거의 脫水되고, 以後 1~2個의 水分子만이 漸次的으로 脫水되다가 構造破壞時에 完全脫水가 일어났다. 結晶構造는 350~500°C 사이에서 部分的으로 破壞되며, 500~600°C 附近에서 完全變形이 일어났다. 그러나 製造時 약간의 懸濁液相을 形成하는 세슘(Cs)으로 水素置換시킨 鹽은 650°C 以上の 高溫에서도 變形되지 않아서 熱的 安定性이 매우 높은 것으로 調査되었으며 水素이온

Table 1. Preparation of Heteropoly 12-Molybdophosphates

Salts	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ used	Metal Salts used		Color	Specific Surface Area m ² /gr-cat.
		Material	Weight(gr.)		
Li ₃ P	II	Li ₂ CO ₃	0.2217	dark Gr.	6.9
Na ₃ P	II	Na ₂ CO ₃	0.3180	dark Gr.	9.5
Cs ₃ P	I	Cs NO ₃	0.5847	Wh. Yl	21.4
Cs ₂ HP	I	Cs NO ₃	0.3898	Yl.	5.3
CsH ₂ P	I	Cs NO ₃	0.1949	Yl.	7.2
Mg ₃ P ₂	I	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.3846	Yl.	5.9
Ca ₃ P ₂	II	Ca CO ₃	0.3003	Wh. Gr.	6.2
Sr ₃ P ₂	III	Sr(NO ₃) ₂	0.6349	Or.	10.5
Ba ₃ P ₂	II	Ba CO ₃	0.5921	Cr.	12.5
Al P	I	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.3751	Yl.	4.7
Bi P	III	Bi(NO ₃) ₅ ·5H ₂ O	0.9702	Or.	3.9
Cr P	III	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.8003	dark Gr.	8.1
Mn ₃ P	I	MnCO ₃	0.1724	Yl.	23.0
Fe P	I	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.4040	Yl.	4.8
Fe ₂ H ₃ P ₃	I	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.2693	Yl.	3.9
Fe H ₆ P ₃	I	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.1347	Yl.	3.7
Co ₃ P ₂	I	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.4366	Rd. Yl.	4.5
Ni ₃ P ₂	II	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.4362	bright Yl. Gr.	4.7
Ni ₂ H ₂ P ₂	II	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.2908	bright Yl. Gr.	4.3
NiH ₄ P ₂	II	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.1454	bright Yl. Gr.	4.5
Cu ₃ P ₂	I	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.3624	Yl. Gr.	3.8
Cu ₂ H ₄ P ₂	I	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.2416	Yl. Gr.	5.8
CuH ₄ P ₂	I	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.1208	bright Yl. Gr.	8.7
Zn ₃ P ₂	I	Zn CO ₃	0.1881	dark Gr.	5.3
Cd ₃ P ₂	I	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.4627	Yl.	2.6
K ₃ P*	II	K ₂ CO ₃	0.4146	Yl.	
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ · xH ₂ O		gr.	S.A. m ² /g-cat.	Color	
I x = 19.3		2.1732	5.5	Gr. green	
II x = 23.8		2.2542		Rd. red	
III x = 16.6		2.1228		Wh. white	
				Yl. yellow	
				Or. orange	

 * K₃P was not produced as Keggin Model.

 ** 'P' in 12-Molybdophosphates represents the abbreviated form of (PMo₁₂O₄₀)

과 의 置換比를 減少시킴에 따라 漸次 基本酸의 結果와 類似해짐을 確認했다.

觸媒의 結晶構造를 確認하기 爲하여 各各의 觸媒粉末을 X-線回折分析한 結果 7~10 度の 低回

折角 部分에 特有의 강한 回折線이 나타났으며, 特히 $2\theta = 8^\circ$ 에 最大强度의 回折線이 나타났으므로 Keggin 構造의 特性値¹⁾와 一致함을 確認하였다. Fig. 1 은 各 觸媒들의 X-線回折分析

Table 2. Thermal Behavior of Heteropoly 12-Molybdophosphates

Compounds	Hydration Number (X/mole)	Dehydration Temperature (°C)				Decomposition Temperature(°C)	
						Exo.	Endo.
H ₃ (PMo ₁₂ O ₄₀)	20.8	80	136	432		432	
Li ₃ P	27.2	75	136	361		361	536
Na ₃ P	17.4	66	80	128	199	331	402 505
Cs ₃ P	7.9	74				>650	
Cs ₂ HP	10.1	66				550	
CsH ₂ P	19.2	75	94			431	
Mg ₃ P ₂	48.4	79	204			457	605
Ca ₃ P ₂	36.9	66	114	147	223	439	
Sr ₃ P ₂	57.7	81	195	421		421	650 662
Ba ₃ P ₂	42.3	91	333			425	
Al P	42.0	94	163	175		391	
Bi P	21.0	72	125	197	401	401	508
Cr P	33.9	93	170	209		448	
Mn ₃ P	35.9	83	163	218	422	452	577
Fe P	20.6	80	113			425	445
Fe ₂ H ₃ P ₃	12.9	80	120			445	
Fe H ₆ P ₃	76.8	66	121			429	
Co ₃ P ₂	67.0	80	158	216	402	402	458
NiP ₂	43.5	68	113	280	420	484	
Ni ₂ H ₂ P ₂	27.0	83	248	431		477	
Ni H ₄ P ₂	49.9	71	233	318	436	436	
Cu ₃ P ₂	58.4	55	193	410		410	440
Cu ₂ H ₂ P ₂	21.5	66	85	130		359	422
Cu H ₄ P ₂	33.6	80	102	146		447	447
Zn ₃ P ₂	37.7	83	177			341	448
Cd ₃ P ₂	55.3	95	249	380		439	577

** 'P' in 12-Molybdophosphates represents the abbreviated form of (PMO₁₂O₄₀)

(陰極: Cu — K α) 結果 中에서 12-몰리브도磷酸과 Fe 이온으로 置換된 鹽들에 對한 結果를 例示한 것이다.

2.3. 實驗裝置 및 方法

觸媒들의 活性比較 및 反應特性 調査를 爲하여 펄스型 微小反應器($\phi 5\text{mm} \times 3\text{cm}$ st.st.)를 製作하였으며, 反應 즉시 分析이 可能하도록 가스 크로마토그래프에 直接 連結하여 使用하였다. 實驗裝置의 大略적인 構成은 Fig. 2와 같다.⁶⁾ 觸媒는 内部의 擴散抵抗을 最少化시키기 爲하여

100~200mesh의 微細한 粉末로 粉碎한 後 無水 狀態를 基準으로 測量된 實量을 充填시키고, 헬륨가스 分圈氣에서 實驗을 行하였다. 反應物은 四方弁을 利用하여 每回 2cc씩 펄스로 注入하였으며, 水分을 供給한 境遇는 觸媒表面에 吸着될 수 있도록 每回 液相 1.6 μl 의 水分을 펄스로 注入하고 3分後 反應物을 導入하였고, 酸素의 境遇는 每回 30cc를 펄스로 注入하고 5分後 反應物을 導入하여 觸媒表面을 酸化시켰다.

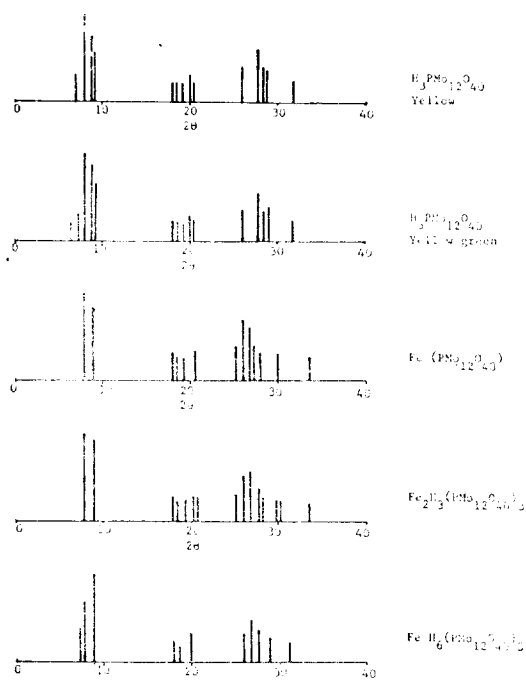
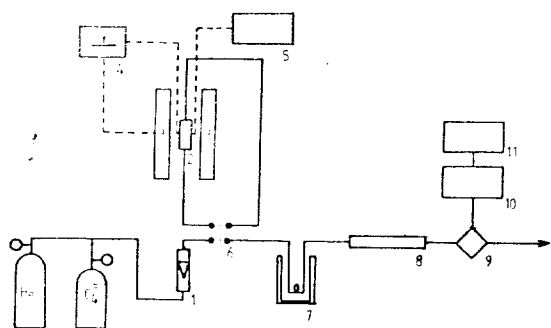


Fig. 1. X-Ray Diffraction Patterns of 12-Molybdophosphoric Acids and 12-Molybdophosphates



1. Rotameter
2. Micro reactor
3. Electric tubular furnace
4. Temperature controller
5. Potentiometer
6. 4-way valve for sampling
7. Ice bath
8. Column of G.C.
9. TCD detector of G.C.
10. Recorder
11. Digital integrator

Fig. 2. Flow Diagram for Isomerization with Micro-pulse-reactor

2.4. 反應物 및 生成物の 分析

氣體性分の 定性, 定量分析을 爲하여 가스크로마토그래프를 使用하였으며, 充填物質로는 Sebaconitrile 을 Chromosorb P 에 무게比 25%로 擔持시킨 것(10m)과, Benzyl Cyanide 와 AgNO_3 를 무게比 2 : 1 되게 配合한 後, 무게比 36%되게 Shimalite 에 擔持시킨 것(8m)을 使用하였다. 前者는 1-, trans-2-, cis-2-butene 의 順序로 butene 類의 分離가 可能하나 isobutylene 이 1-butene 과 겹치므로 單獨의인 使用이 어렵다. 後者는 trans-2-butene, isobutylene, 1-, cis-2-butene 의 順序로 分離가 可能하나, 1-과 cis-2-butene 사이의 分離能이 弱하므로 反應中 isobutylene 의 生成에 對한 調査에만 使用하였다. 本 實驗의 範圍에서는 1-, trans-2, cis-2-butene 以外의 物質들, 즉 isobutylene, butane 類, 1,3-butadiene 등이 生成되지 않음을 確認하였으며, 實驗結果는 Sebaconitrile 컬럼에 依存하여 解析하였다.

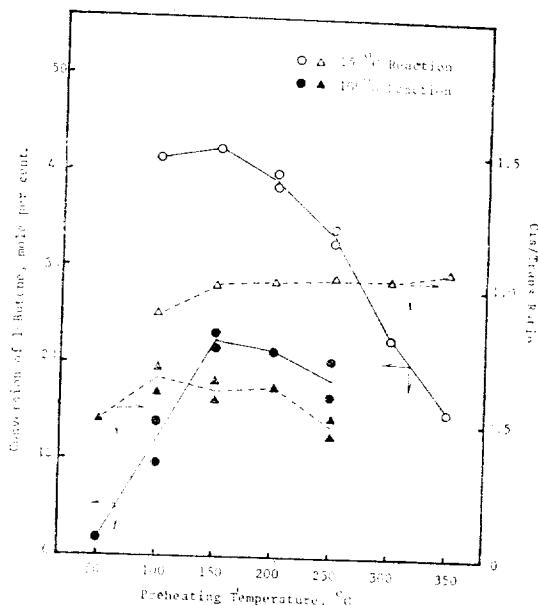


Fig. 3. Effect of the Preheating Temperature on the Catalytic Activity and Selectivity for 1-Butene Isomerization
Catalyst : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
Space Velocity : 2100ml/hr/gr-cat.

3. 結果 및 檢討

3.1. 觸媒의 活性變化

3.1.1. 前處理溫도의 影響

12-몰리브도磷酸 觸媒의 特性을 調査하기 爲하여 前處理溫도를 變化시키면서 1-butene을 異性化反應시킨 結果를 Fig. 3에 圖示하였다. 前處理溫도가 150°C 일 境遇에 가장 높은 轉換率을 보였으며, 그 以上の 高溫에서 前處理할수록 漸次 轉換率이 減少하는데, 이 結果는 Misono 等의 前處理溫度變化에 따른 12-몰리브도磷酸 觸媒表面積의 增減曲線⁴⁾과 매우 類似하다. 따라서 觸媒 單位表面積當 反應活性도는 前處理溫度變化에 無關하게 一定한 것으로 解析되며, 이는 單

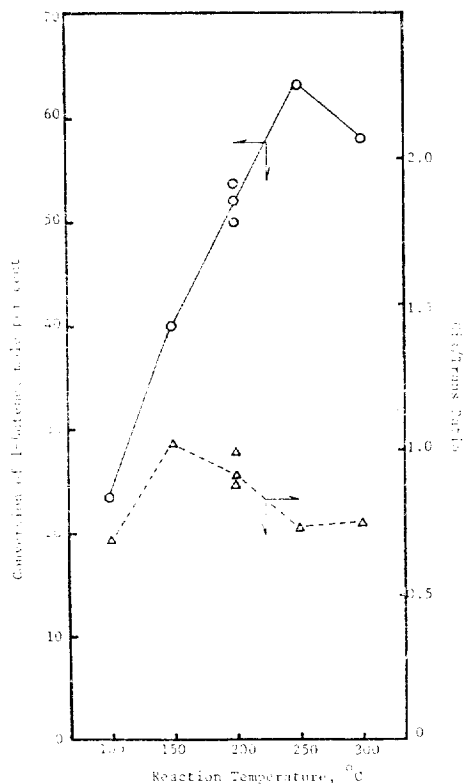


Fig. 4. Effect of Reaction Temperature on the Isomerization of 1-Butene with 200°C Preheating
Catalyst : $H_3PMo_{12}O_{40}$
Space Velocity : 2,100ml/hr./gr-cat.

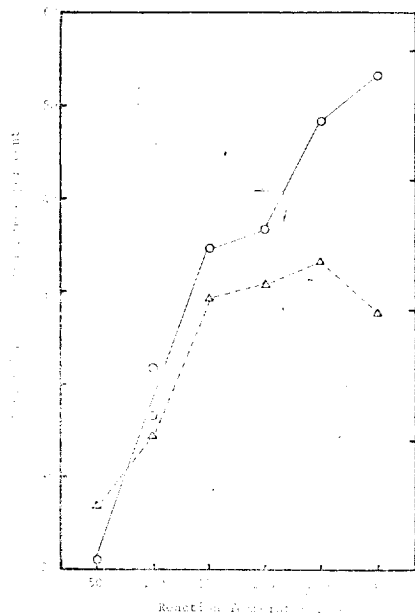


Fig. 5. Effect of Reaction Temperature on the Isomerization of 1-Butene with 250°C Preheating
Catalyst : $H_3PMo_{12}O_{40}$
Space Velocity : 2,100ml/hr./gr-cat.

位表面積當의 酸度(Acidity)가 前處理溫度變化에 無關하게 一定함을 보여준다.

Fig. 4, 5는 觸媒를 200°C와 250°C에서 各各 前處理한 後, 反應溫도를 變化시키면서 1-butene 轉換率의 變化를 調査한 것이다. Fig. 3의 結果와 같이, 200°C에서 前處理한 境遇가 250°C에서 前處理한 境遇보다 모든 反應溫度範圍에서 높은 活性을 나타낸다는 一般的인 結果를 確認할 수 있었다. 또한 두 境遇는 反應溫도가 前處理溫度보다 50°C 높은 溫度까지 1-butene, 轉換率이 增加한다는 共通點을 보여주고 있다. 이 結果는 觸媒를 前處理溫度보다 높은 反應溫度로 昇溫시키는 過程을 따라 觸媒內의 結晶水가 段階的으로 脫水되어 觸媒表面에 存在함으로써 表面의 酸度を 強하게 만들기 때문에 解析되며, Fig. 4의 境遇 300°C 以上の 高溫에서 反應시키면 오히려 轉換率이 減少하고 있는데 이것은 前處理 以後 昇溫시키는 溫度變化程度에 따라 脫水되는 結晶水의 量이 反應性에 影響을 주며, 또한 觸媒表面積의 減少에 따라 活

성이 減少한 것으로 說明될 수 있다.

3.1.2. 水分 및 酸素의 影響

n-butene의 이성화反應에는 水分이 直接 關與하지 않기 때문에, 水分의 存在與否가 觸媒의 活性에 미치는 影響을 쉽게 알 수 있으므로, 同一한 前處理溫度와 反應溫度에서 觸媒表面에 水分을 吸着시킨 境遇와 吸着시키지 않은 境遇의 反應性を 比較하였다. Fig. 6에서 보듯이 一般적으로 水分이 添加되면 反應성이 增加하였다. 特히 250°C 以上の 高溫에서 水分添加에 依해 反應성이 相當히 向上됨으로써, 水分이 添加되지 않았을 때의 250°C 以上 高溫에서의 反應性 減少原因은 高溫에서 前處理함에 따른 觸媒表面에 結晶水の 不足 때문이라고 解析된다.

水分을 添加한 境遇와 添加하지 않은 境遇의 觸媒의 活性持續度를 比較하여 Table. 3에 나타내었다. 各 溫度에 對해 毎回 펄스로 注入된 1-butene의 轉換率을 注入順序에 따라 初期轉換率로 나누어 比較한 것으로서, 水分이 添加되면 觸媒의 活性持續도가 向上됨을 알 수 있다.

Table 3. Effect of H₂O Injection on the Decrease of Catalytic Activity of H₃PMo₁₂O₄₀ (second or third pulse reaction activity per first pulse reaction activity)

Preheating & Reaction Temperature	without H ₂ O Injection	with H ₂ O Injection
100°C	1.0 (9.4)	1.0 (15.8)
	0.99(9.3)	0.83(13.1)
	0.46(4.3)	0.58(9.2)
150°C	1.0 (42.6)	1.0 (46.2)
	0.55(23.4)	0.90(41.6)
	0.49(20.9)	0.73(33.7)
200°C	1.0 (52.1)	1.0 (54.0)
	0.81(42.2)	0.92(49.7)
	0.77(40.1)	0.81(43.7)
250°C	1.0 (48.1)	1.0 (57.2)
	0.52(25.0)	0.92(52.6)
	0.50(24.1)	0.84(48.0)
300°C	1.0 (43.7)	1.0 (49.7)
	0.80(35.0)	0.89(44.2)

* Conversion of 1-Butene in mole per cent are given in the Parenthesis.

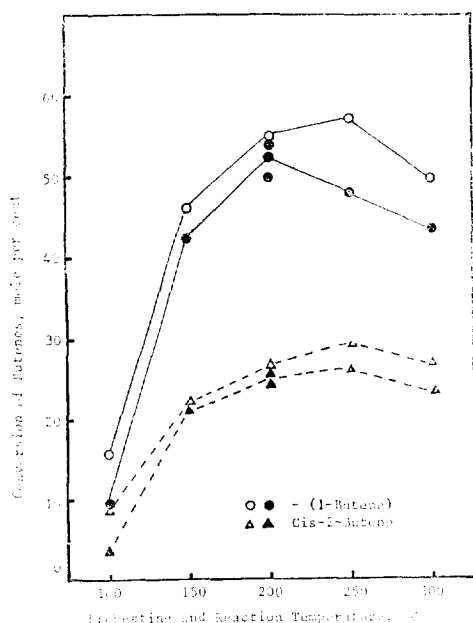


Fig. 6. Effect with Injection of H₂O (○, △) and without it (●, ▲) on the Isomerization of Butenes
Catalyst : H₃PMo₁₂O₄₀
Space velocity : 2, 100ml/hr./gr-cat.

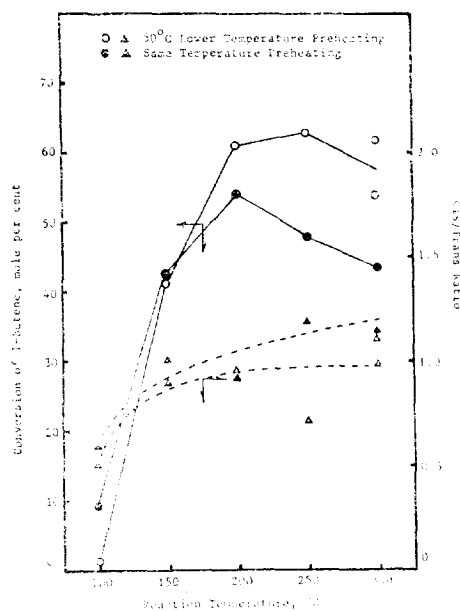


Fig. 7. Effect of Preheating Temperature of 50°C lower than Reaction Temperature on the Isomerization of 1-Butene
Catalyst : H₃PMo₁₂O₄₀
Space velocity : 2, 100ml/hr./gr-cat.

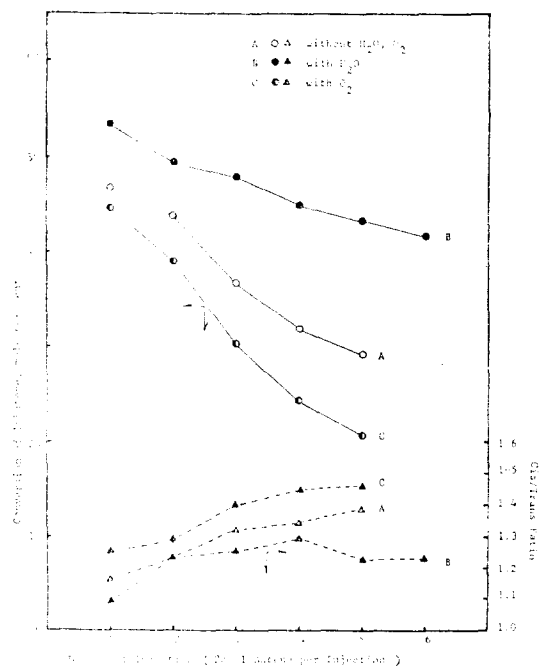
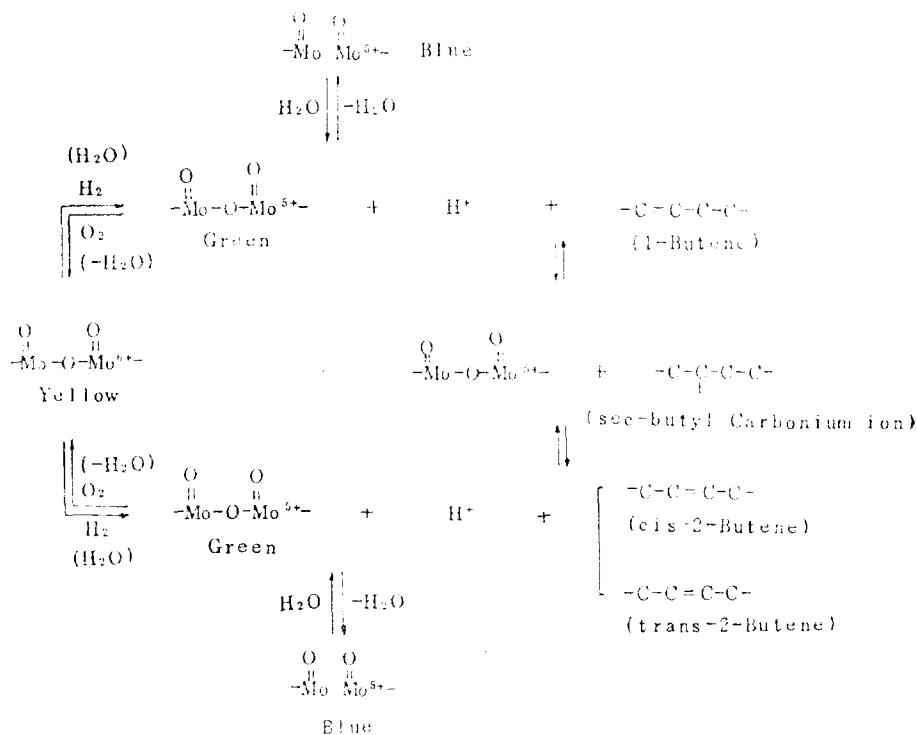


Fig. 8. Effect of H_2O and O_2 Injection
Activation and Reaction Temperature :
 $250^\circ C$
Catalyst : $H_3(PMo_{12}O_{40})$
Space velocity : 1,500ml/hr./gr-cat.

同一한 촉매에 대해 반응 온도보다 $50^\circ C$ 낮은 온도에서 촉매를 前處理한 境遇와 반응 온도에서 前處理한 境遇의 1-butene의 轉換率을 比較하여 Fig. 7에 因示하였다. $50^\circ C$ 낮은 온도에서 前處理한 境遇, $200^\circ C$ 以上の 反應溫度에서는 더 높은 活性을 보이지만 $150^\circ C$ 以下에서는 오히려 낮은 活性을 나타내고 있다. 水分을 添加함에 따라 反應性이 增加한다는 結果와 關聯시켜볼 때, 이것은 온도 增加에 따라 촉매內의 結晶水가 段階的으로 脫水되고 있다는 事實을 確認시켜 주었다. 즉 $150^\circ C$ 以下の 境遇에는 前處理後 $50^\circ C$ 增加된 온도에서 脫水되는 結晶水의 量이 反應性을 增加시킬 수 있는 量 以上으로 表面上에 存在함으로써 오히려 反應性을 減少시키지만, $200^\circ C$ 以上の 境遇에는 熱分析 結果에서 보았듯이 微量의 水分만이 漸次的으로 表面에 나타남으로써 反應性을 增加시켜 주고 있는 것을 알 수 있다.

1-butene 을 1,500ml/hr/gr-cat.의 空間速度로 接觸시킬 때, 液相 $1.6\mu l$ 의 水分을 每回 注入後 反應시킨 境遇와, 酸素 30cc를 每回 注入



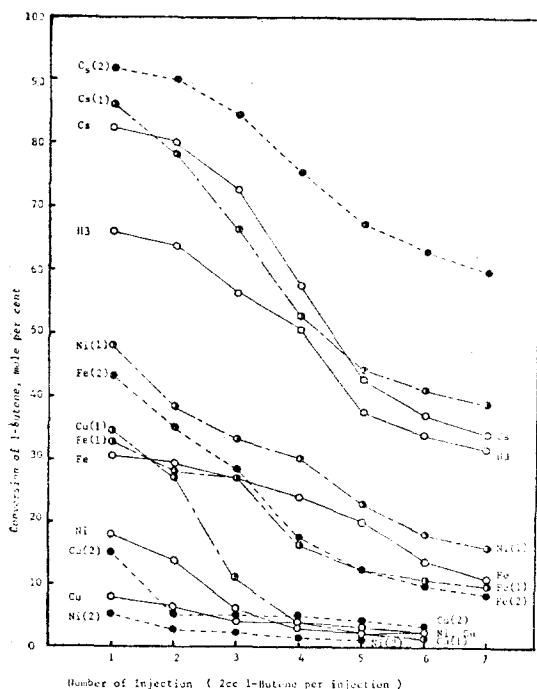


Fig. 10. Catalytic Activity Changes of 12-Molybdophosphates (b)
 M(2) : $\text{Fe}_2\text{H}_3\text{P}_3$ $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{P}_2$ $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_2$ Cs_2HP
 M(1) : FeH_6P_3 CuH_4P_2 NiH_4P_2 CsH_2P
 Preheating and Reaction Temperature : 153°C
 Space velocity : 2, 100ml/hr./gr-cat.

은 trans/cis 비를 갖는 것으로 나타났는데, 이것은 1-butene의 이성화 반응이 cis-2-butene을 거쳐 열역학적으로 더욱 안정된 trans-2-butene

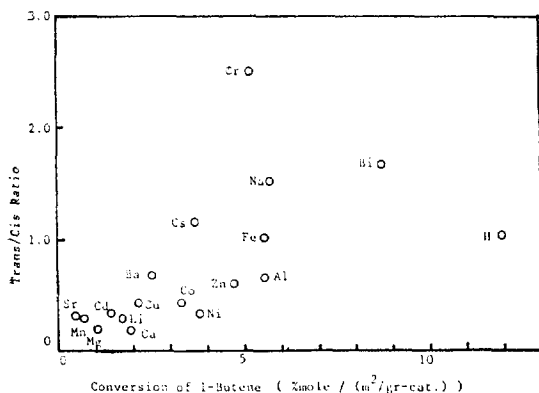


Fig. 11. Catalytic Activities and Selectivities of 12-Molybdophosphates for 1-Butene isomerization

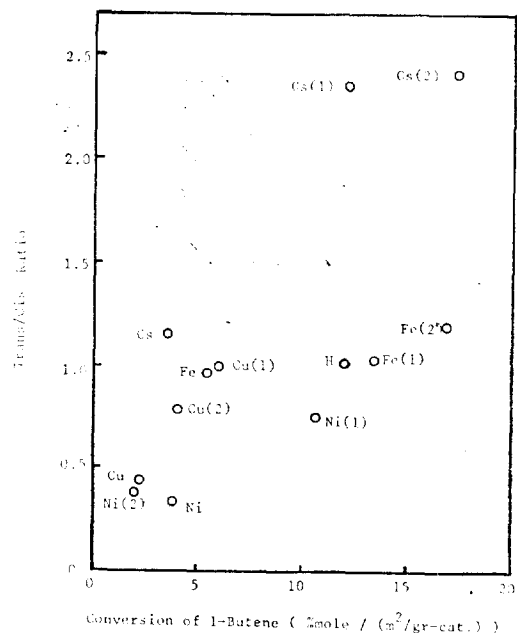


Fig. 12. Catalytic Activities and Selectivities of 12 Molybdophosphates

으로 전환됨을 나타낸다. Fig. 12에서 보면, 12-몰리브도인산 촉매내의 수소이온을 일부만置換하면, 금속이온固有的特性和残留 수소이온의 특성과의 복합的影響에 의해, 수소이온을全部金屬이온으로置換한境遇보다 높은活性을 나타냈다. 이結果를 촉매構造의 外殼 수소이온(H^+ , Proton)이存在한다는實驗報告⁵⁾와 聯關시켜 볼 때, 12-몰리브도인산系 촉매에서의 n-butene의 이성화反應性は Brönsted acid site에依存하고 있음을確認할 수 있었다. Cs과 같이活性이 높은 IA族金屬이온과 Mn과 같이持續性이 좋은轉移金屬이온等を基本酸의一部 수소이온과置換하여 복합的인 헤테로폴리酸系金屬鹽을製造하면, 活性과 持續性을 함께 갖는有用한 촉매가開發될 수 있으리라 본다.

4. 結 論

1. 12-몰리브도인산 촉매에서 1-butene의 이성화反應時 最適 前處理溫度는 150°C 이었으며, 前處理溫度變化에對한反應性的增減形態는溫度變化에따른촉매表面積의增減曲線과매

우 類似하였다.

2. 촉매의 활성 및 활성持續도는 適定량의 水分을 添加시키면 增加하였으며, 酸素로 酸化시키면 減少하였다. 水分은 觸媒表面의 脫水에 依한 低活性 狀態를 防止하며, Brönsted acid site를 活性化시켜 주는 것으로 解析되었다. 觸媒內의 Mo이 還元된 綠色狀態(Mo^{3+})가 酸化된 黃色狀態(Mo^{6+})보다 높은 活性을 나타냈다.

3. 12-몰리브도磷酸 觸媒內에 存在하는 水素이온을 完全히 金屬이온으로 置換한 金屬鹽은 基本酸 觸媒보다 낮은 活性을 나타낸 反面, 水素이온을 一部만 置換한 金屬鹽은 向上된 活性을 나타냄으로써, 12-몰리브도磷酸系 觸媒의 酸度는 單位結晶構造外殼의 H^+ 이온에 依한 Brönsted acid site에 起因하는 것으로 解析되었다.

1. 大竹正之, 小野田武, 觸媒, **18**, 169(1976).
2. G.A. Tsigdinos, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **13**(4), 267(1974).
3. 李華榮, 化學工學, **17**(5), 317(1979).
4. M. Misono, Y. Konishi, M. Furuta and Y. Yoneda, Japan Chemistry Letters, 709 (1978).
5. W.Y. Lee, M. Misono, K. Sakata, and Y. Yoneda, the 7th International Congress on Catalysis, B27, Tokyo (1980).
6. 金在振, 工學博士學位論文, 서울大學校 大學院 化學工學科(1981).
7. T.W. Hightower and W.K. Hall, J. Phys. Chem., **71**(4), 1,014(1967).
8. D.M. Brouwer, J. Catal., **1**, 22(1962).
9. W.O. Hagg and H. Pines, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2,488(1960).
10. P.J. Lucchesi, D.L. Baeder and J.P. Longwell, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 3,235 (1959).
11. W.W. McCarthy and T. Turkevich, J. Chem. Phys., **12**, 405(1944).
12. G.B. Kistiakowsky and W.R. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 766(1936).
13. N.S. Raghavan and L.K. Doraiswamy, J. Catal., **48**, 21(1977).
14. M.P. Rosynek and J.S. Fox, J. Catal., **49**, 285(1977).
15. J. Goldwasser and W.K. Hall, J. Catal., **63**, 520(1980).

