

Isobutyraldehyde에 의한 MoO_3 의 환원 및 환원된 MoO_2 의 산소에 의한 재산화반응

유제관 · 김영명 · 정우창

한양대학교 공과대학 화학공학과

(1986년 12월 22일 접수, 1987년 4월 10일 채택)

Kinetics of MoO_3 Reduction with Isobutyraldehyde and Reoxidation of Reduced MoO_2 with Oxygen

Je Kwan Yu, Young Myoung Kim and Woo Chang Chung

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University

(Received 22 December 1986; accepted 10 April 1987)

요 약

기체상태의 isobutyraldehyde에 의한 고체입자 MoO_3 의 환원반응과 산소에 의한 MoO_2 의 재산화반응을 반응온도 400~600°C, isobutyraldehyde 분압 0.04~0.17 atm 및 산소분압 0.3 atm에서 flow microbalance reactor를 사용하여 연구하였다.

Isobutyraldehyde에 의한 MoO_3 의 환원반응의 경우, isobutyraldehyde는 산화탈수되어 거의 methacrolein으로 되었고, MoO_3 는 550°C 이상에서는 완전히 MoO_2 로 환원되었으며 그 이하의 온도에서는 반응온도에 따라 MoO_2 로의 환원도에 차이가 있었다. 이러한 환원반응은 표면반응이 律速인 未反應殻모델에 적용될 수 있었으며 활성화에너지는 15 Kcal/g mole이었다.

산소에 의한 MoO_2 의 재산화반응은 온도 450~487°C에서 MoO_2 가 거의 MoO_3 로 재산화되었으며 ash layer를 통한 확산이 율속인 未反應殻모델에 적용될 수 있었다. 이때의 활성화에너지는 47 Kcal/g mole이었다.

Abstract—The kinetics of the reduction of MoO_3 with isobutyraldehyde and the reoxidation of reduced MoO_2 with oxygen were studied in a flow microbalance reactor over the temperature range of 400°C to 600°C, isobutyraldehyde partial pressure of 0.04-0.17 atm and oxygen partial pressure of 0.3 atm.

On the reduction of MoO_3 with isobutyraldehyde, isobutyraldehyde was mainly dehydrogenated to methacrolein and MoO_3 was completely reduced to MoO_2 at higher temperature than 550°C. The degree of reduction of MoO_3 to MoO_2 was decreased with decrease in reaction temperature at lower temperatures. This reaction of MoO_3 reduction with isobutyraldehyde could be explained by chemical reaction control in the unreacted core model and the activation energy was 15 Kcal/g mole.

On the reoxidation of MoO_2 with oxygen over the temperature range of 450°C to 487°C, MoO_2 was almost reoxidized to MoO_3 and its reaction model could be explained by diffusion control through ash layer. The activation energy of reoxidation of MoO_2 with O_2 was 47 Kcal/g mole.

1. 서 론

Propylene을 원료로 하여 Oxo 반응에 의해 *n*-butyraldehyde를 만들 때 isobutyraldehyde (IBA)가 부산물로서 나온다[1]. 이 IBA를 산화탈수시켜 비닐계 수지단량체인 methacrolein (MAC)으로 만드는 반응은 공업적으로 매우 중요하다.

유기화합물의 공업적인 산화탈수소반응은 주로 산소를 반응물과 동시에 투입하여 금속산화물의 복합촉매상에서의 반응이 그 주류를 이루고 있다. 이 때 사용하는 복합촉매로는 Bi_2O_3 - MoO_3 계[2], Fe_2O_3 - MoO_3 계[3], 금속원소로서 Mn, Mg, Ni, Ca, Sr, Ba, Pb 등을 포함하는 금속원소-Bi-Mo-O계[4]와 최근에 개발된 $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Bi}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_y\text{O}_z$ [5]와 같은 다성분계 촉매가 있다.

이러한 촉매에서 MoO_3 의 역할은 그 함유량에 따라 다르지만 주로 격자산소를 제공하고 다시 재산화되는 redox cycle을 수행할 수 있도록 하는 것이다. 그러나 기상산소없이 반응물과 촉매를 직접 반응시킬 경우, 격자산소가 계속 소모되어 활성이 떨어지므로 다시 기상산소로 재생시켜 주어야 한다. 이러한 방법은 아직 공업적으로는 널리 쓰이고 있지 않으나 IBA로부터 MAC를 만드는 반응에서 MAC로의 선택도를 높여 주는 것으로 보고되어 있다[6, 7]. 또한 Bi_2O_3 를 propylene과 분자산소없이 반응시켰을 때 금속산화물의 환원과정을 未反應殼 모델을 사용하여 해석한 보고[8]도 있다.

본 연구에서는 기상산소없이 기상 IBA에 의한 고체 입자 MoO_3 의 환원반응과 환원된 MoO_2 의 산소에 의한 재산화반응을 속도론적으로 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 금속산화물

본 실험에 사용한 시약 IBA는 일본 Junsei Chemical의 특급을 사용하였다.

금속산화물 MoO_3 는 일본 Kokusan Chemical의 특급을 사용하되 600°C 로 약 20시간 calcination 시킨 후 200 mesh로 분쇄하여 본 실험에 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig. 1에 도시하였다. IBA에 의한

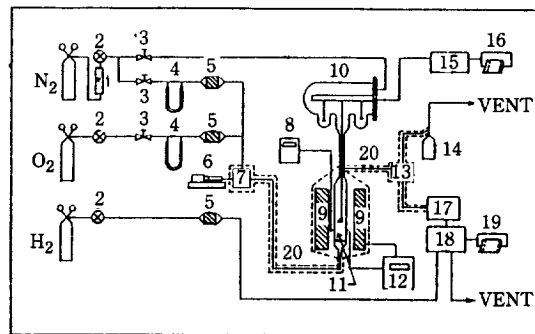


Fig. 1. Schematic flow diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------|
| 1. Gas purifier | 2. On-off valve |
| 3. Needle valve | |
| 4. Capillary flow meter | |
| 5. Silica-gel trap | 6. Microfeeder |
| 7. Vaporizer | |
| 8. Digital thermometer | |
| 9. Electric furnace | 10. Cahn microbalance |
| 11. Microbalance reactor | |
| 12. Temperature controller | |
| 13. Gas sampler | |
| 14. Soap film flow meter | |
| 15. Microbalance controller | |
| 16. Microbalance recorder | |
| 17. G.C. column | |
| 18. Gas chromatograph | |
| 19. G.C. recorder | |
| 20. □ Heating & insulating region | |

MoO_3 의 환원반응에 따르는 MoO_3 의 무게 감량은 Cahn microbalance에 의하여 측정하였다. 우선 질소 중의 미량의 산소를 제거시키기 위해 gas purifier를 통과시킨 다음, silica-gel trap에서 수분을 제거하였다. 또한, 산소도 silica-gel trap을 통과시켜 역시 수분을 제거하였다. 질소 line은 두 개로 분기하여 하나는 IBA 기화기로 보내고 다른 하나는 Cahn microbalance 왼쪽으로 보내어 Cahn microbalance measuring element의 IBA에 의한 부식 및 훼손을 방지하였다. microfeeder에 의해 일정하게 공급된 IBA는 질소와 함께 vaporizer에서 기화되어 반응기에 유입되어지고 여기에서 고체시료 MoO_3 와 반응되도록 하였다.

반응기는 직경 25 mm, 길이 30 cm인 pyrex 관을 가진 microbalance reactor system을 사용하였다. 고체시료는 200 mg을 평량하여 사용하였으며 이를 올려 놓는 용기는 250 mesh stainless steel sieve로 만들어

기체와 고체의 접촉을 용이하게 하였다. 고체시료의 반응에 따른 무게변화는 Cahn microbalance recorder에서 시간에 따라 연속적으로 기록하였고 기체생성물은 gas chromatograph에 의하여 분석하였다.

IBA에 의한 MoO_3 의 환원 및 산소에 의한 재생순환 반응 실험에 있어서 고체시료를 반복하여 사용할 경우 Fig. 2에서와 같이, 새로운 MoO_3 와 환원반응 후 다시 재생한 MoO_3 의 반응성은 차이가 있었으나 3번째 환원 반응 때 부터는 거의 동일성을 나타내고 있다. 따라서 본 연구는 3번째 환원 및 재생반응 데이터를 취하였다.

우선 환원실험은 IBA의 농도 ($C_{\text{IBA}} = 4 \times 10^{-3} \text{ g mole/l}$)를 일정하게 하고 온도변화 (550°C , 500°C , 450°C , 400°C)의 영향을 보았으며, 또한 일정온도 (500°C)에서 IBA의 농도변화 (1.7×10^{-3} , 2.3×10^{-3} , 4.0×10^{-3} , 5.6×10^{-3} , $8.5 \times 10^{-3} \text{ g mole/l}$)의 영향을 보기 위하여 실험하였다. 한편 산소에 의한 MoO_2 의 재산화실험은 온도 600°C 및 IBA 농도 $4.0 \times 10^{-3} \text{ g mole/l}$ 하에서 MoO_2 로 완전환원 후 산소분압 0.3 atm과 반응온도 487°C , 475°C , 465°C 및 450°C 에서 각각 실시하였다.

이 때 공급가스유량은 부력에 의한 무게변화를 극소화하기 위하여 $42 \text{ cm}^3/\text{min}$ 로 하였으며, 약 100°C 로 예열하여 공급하였다. 또한 질소유량을 일정하게 유지

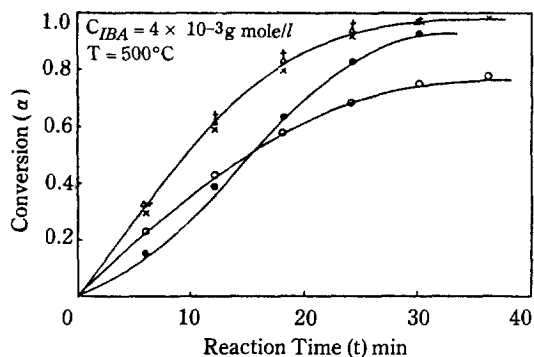


Fig. 2. Effects of MoO_3 reduction on the frequency of cycle operations reducing MoO_3 with isobutyraldehyde and oxidizing reduced MoO_2 with O_2 .

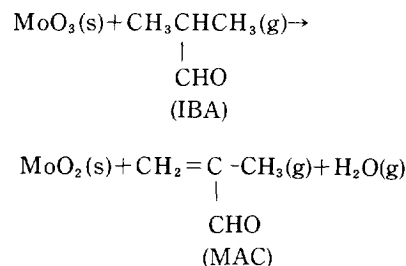
- First reduction
- Second reduction after reoxidation when $P_{\text{O}_2} = 0.9\text{atm}$.
- + Second reduction after reoxidation when $P_{\text{O}_2} = 0.3\text{atm}$.
- × Third reduction after reoxidation when $P_{\text{O}_2} = 0.3\text{atm}$.
- △ Fourth reduction after reoxidation when $P_{\text{O}_2} = 0.3\text{atm}$.

하고 본 반응조건과 똑같은 상태하에서 반응전과 후에 나타나는 부력에 따른 무게변화를 미소부력보정에 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. IBA에 의한 MoO_3 의 환원반응

IBA에 의한 MoO_3 의 환원반응식은 다음과 같다.



여기에서 기체상태인 IBA는 고체입자 MoO_3 의 격자 산소중 하나와 반응하여 MAC과 물을 생성하게 된다.

환원반응시 microbalance reactor를 나온 기체생성물의 분석을 여러번 한 결과, MAC 이외에 acetaldehyde, acetone 등 약간의 부산물을 생성하는 정도였다. 이것은 반응모델적용시 단일반응의 조건을 거의 만족시키는 것으로 볼 수 있다.

일정한 IBA의 농도하에서 온도변화에 따른 반응속도의 영향을 본 실험결과가 Fig. 3이다. 이 결과로부터 550°C 이상에서는 MoO_3 는 거의 완전히 MoO_2 로 환원됨을 알 수 있었다. 그리고 550°C 이하의 온도에서는 온도가 낮아짐에 따라 환원도가 낮아짐을 알 수 있

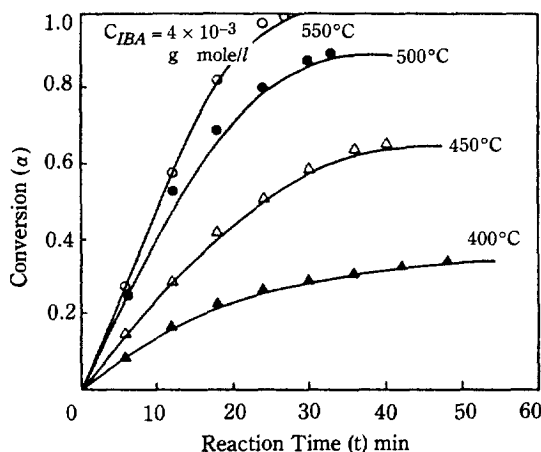


Fig. 3. Temperature effect on reduction of MoO_3 with isobutyraldehyde.

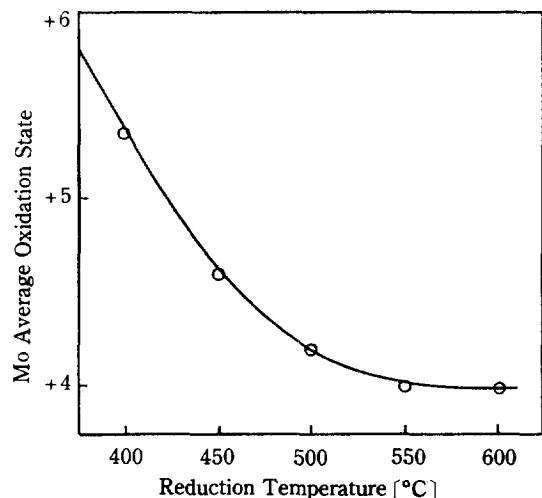


Fig. 4. Plot of average oxidation state of Mo at different reduction temperature.

었다. 이것은 반응에 참여할 수 있는 격자산소의 양이 온도에 따라 크게 영향을 받음을 보여주고 있다. 그런데 Fig. 3의 환원곡선은 연속적인 곡선으로 나타남을 보아 Mo의 중간산화물 이른바 MoO_x ($2 < x < 3$)는 거의 없고 MoO_2 와 미반응 MoO_3 만이 존재함을 뜻한다[8].

각 환원온도에 따른 Mo의 평균산화수를 Fig. 4에 표시하였다. 이 그림에서 550°C 이상에서는 거의 Mo가 +4가로 환원되나 그 이하의 온도에서는 온도에 따라 차이를 보이고 있음을 알 수 있는데 이러한 결과는 thermobalance를 사용하여 MoO_3 의 수소환원실험을 한 Forstmann[9]의 결과와 같은 경향이므로 600°C 이하에서는 MoO_2 를 최종환원으로 기준할 수 있다고 보았다.

본 실험에서 사용한 고체는 작은 분말로 이루어져 있어서 고체반응물이 球形粒子라 보고 未反應殼모델[8, 10]을 적용하여 다음과 같은 유효속단계로 보고 검토하였다. 즉,

단계1. 고체표면의 기체경막을 통해 가는 기체반응물의 확산

단계2. Ash layer를 통한 반응물의 확산

단계3. 고체와 기체반응물과의 표면반응

Fig. 3의 전회율과 반응시간과의 관계를 각 유효속단계식에 적용한 결과 단계3인 표면반응율속식

$$k_c t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (1)$$

$$k_c = \frac{b k_s C_{As}}{\rho_s R} \quad (2)$$

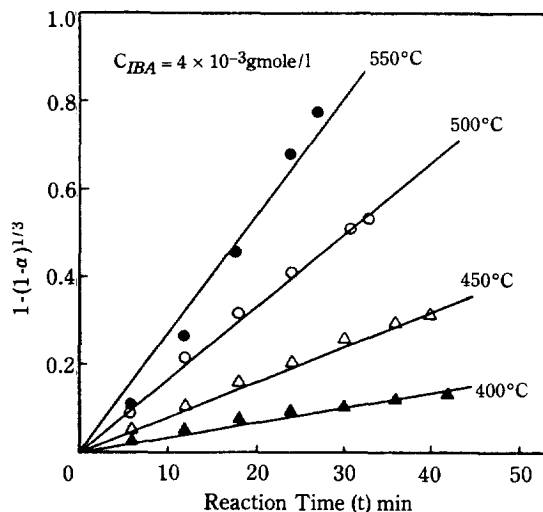


Fig. 5. Chemical reaction control correlation of MoO_3 reduction with isobutyraldehyde at different temperatures.

에 가장 잘 맞았으므로 이를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5의 직선성은 IBA에 의한 MoO_3 의 환원반응이 표면반응율속인 未反應殼모델에 적용될 수 있음을 보여주고 있다. Fig. 5의 각 온도에서의 직선의 기울기로부터 속도정수 k_c 를 구하여 Arrhenius plot한 것이 Fig. 6이다. Fig. 6의 기울기로부터 표면반응의 활성화에너지가 15 Kcal/g mole 임을 알 수 있었다. 이 값은 표면반응 특히 금속산화물의 환원에 대한 범위내에 있는 것이다[9].

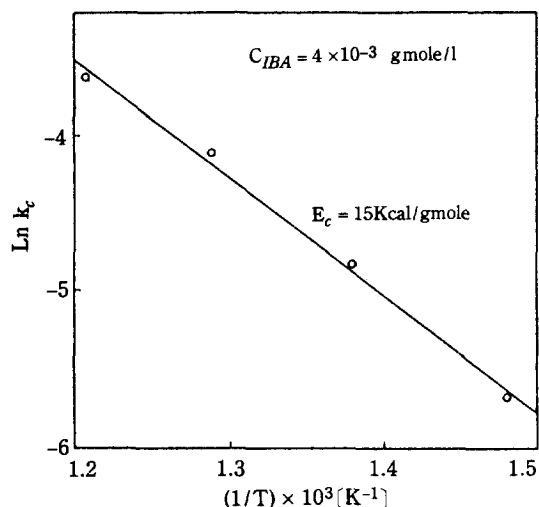


Fig. 6. Arrhenius plot of reduction of MoO_3 with isobutyraldehyde.

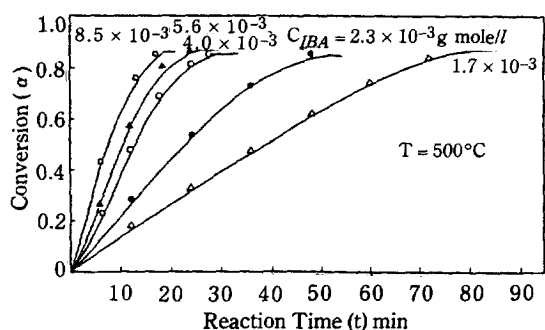


Fig. 7. Isobutyraldehyde concentration effects on reduction of MoO_3 .

일정 온도 500°C 에서 IBA 농도를 변경하면서 IBA 에 의한 MoO_3 의 환원반응의 결과를 도기한 것이 Fig. 7이다. Fig. 7에서 알 수 있듯이, 일정온도에서는 기체 반응물의 농도가 반응속도에는 영향을 미치나 환원도는 농도변화에 대해 거의 일정함을 볼 수 있으며 이것은 MoO_3 의 환원도가 반응물 농도의 영향보다는 반응온도에 더 큰 영향을 받는다는 것을 보여 주고 있다.

Fig. 7의 각 농도에 있어서 전화율 대 시간의 관계를 표면반응속도의 未反應殼모델식에 의해서 plot한 것이 Fig. 8이다. Fig. 8의 직선성은 역시 IBA에 의한 MoO_3 의 환원반응이 표면반응속도에 잘 적용됨을 보여 주고 있다.

IBA의 농도에 따르는 k_c 의 변화값을 Fig. 8의 직선의 기울기로 부터 구하여 도기한 것이 Fig. 9이다. Fig. 9의 원점을 지나는 직선성으로 보아 未反應殼모델의 표면반응에서 기상반응물 농도를 1차로 한 가정이 타당하다는 것을 보여 주고 있다.

3-2. 산소에 의한 MoO_2 의 재산화반응

산소에 의한 MoO_2 의 재산화반응식은 2MoO_2

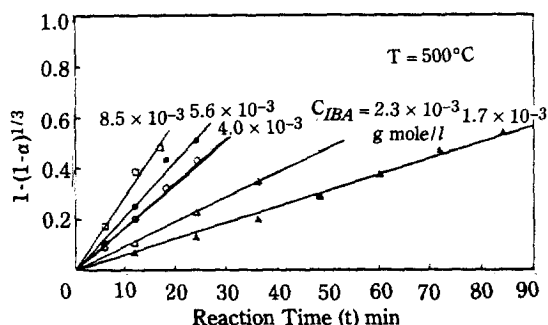


Fig. 8. Chemical reaction control correlation of MoO_3 reduction with isobutyraldehyde at different concentration.

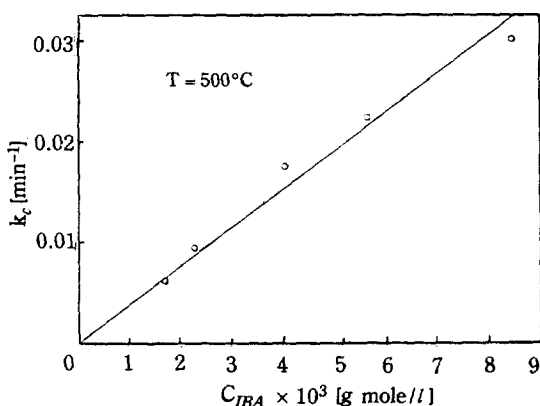


Fig. 9. Plot of rate constant vs. isobutyraldehyde concentration.

$(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{MoO}_3(s)$ 으로 나타낼 수 있다. 즉 기상산소는 MoO_2 와 표면에서 부터 점차 반응하여 MoO_3 로 산화시키면서 내부로 들어가게 된다. 일정 산소농도에서 온도를 변경하면서 전화율과 반응 시간과의 관계를 Fig. 10에 도기하였다. Fig. 10에 의하면 각 온도에서 반응속도는 다르더라도 MoO_2 는 거의 MoO_3 로 산화됨을 알 수 있다.

Fig. 10의 전화율과 반응시간과의 관계를 각 율속단 계식에 적용한 결과 Fig. 11과 같이 未反應殼모델의 ash layer를 통한 확산속식

$$k_d t = 3 - 3(1 - \alpha)^{2/3} - 2\alpha \quad (3)$$

$$k_d = \frac{6bD_e C_{Ag}}{\rho_B R^2} \quad (4)$$

에 잘 맞았다.

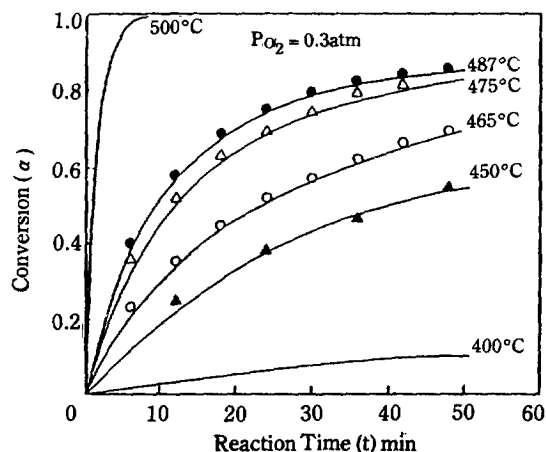


Fig. 10. Temperature effect on reoxidation of MoO_2 with O_2 .

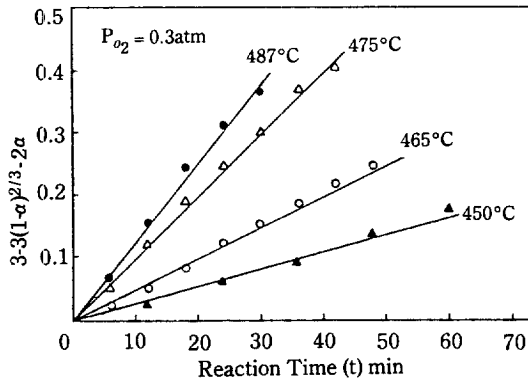


Fig. 11. Ash layer diffusion control correlation of MoO_2 reoxidation at different temperatures.

Fig. 11의 직선성으로 보아 산소에 의한 MoO_2 의 재산화반응은 ash layer diffusion이 율속인 未反應殻모델인 것을 알 수 있다. 속도정수 k_d 의 온도의존성을 Arrhenius plot한 것이 Fig. 12이다. Fig. 12의 기울기로 부터 활성화에너지의 값이 47 Kcal/g mole 임을 알 수 있었다. 이 값은 Keulks 등[11, 12]이 Bi-Mo 산화물에 의한 propylene의 catalytic oxidation에서 catalyst reoxidation의 활성화에너지를 구한 값과 거의 일치하고 있다.

이러한 경향으로 보아 실험결과의 적용모델이 본 연구와 Keulks 등[11, 12]이 서로 다르나 활성화에너지의 값이 거의 같음을 보아 본 연구에서 얻어진 활성화에너지값이 또한 합당하다고 볼 수 있다.

4. 결 론

1. 기상 IBA에 의해 MoO_3 고체입자는 550°C 이상

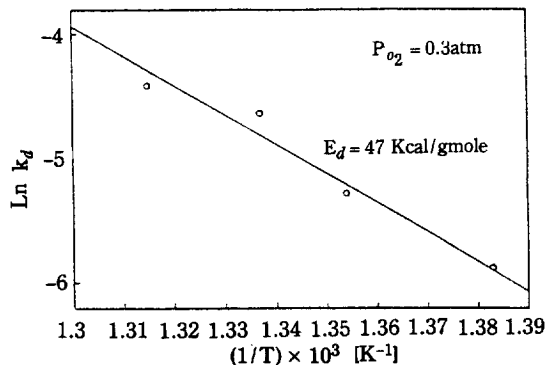


Fig. 12. Arrhenius plot of MoO_2 reoxidation with O_2 .

에서는 거의 MoO_2 로 완전 환원되었고 그 이하의 온도에서는 반응온도에 따라 MoO_2 로의 환원도에 차이를 보였다. 이것으로 부터 반응온도에 따라 격자산소가 반응에 참여하는 정도에 차이가 있음을 알 수 있었다. 또한 IBA에 의한 MoO_3 의 환원반응은 표면반응이 율속인 未反應殻모델에 적용될 수 있었고 이 때 활성화에너지는 15 Kcal/g mole이었다.

2. 완전환원된 MoO_2 의 산소에 의한 450~487°C 범위에서 실시된 재산화반응은 MoO_2 가 MoO_3 로 거의 재산화되었으며 그 반응은 ash layer를 통한 확산이 율속인 未反應殻모델에 적용될 수 있었고 그 활성화에너지는 47 Kcal/g mole 이었다.

3. Redox 반응촉매로서 다성분촉매 내의 MoO_3 는 반응시 격자산소의 제공 뿐만 아니라 쉽게 산소에 의해 재산화됨을 알 수 있다.

NOMENCLATURE

- b : number of moles of solid reactant per mole of gas reactant (mole)
- C_A : concentration of A (mole/cm³)
- C_{Ag} : concentration of gas reactant A in gas main body (mole/cm³)
- D_e : effective diffusion coefficient in a porous structure (cm²/sec)
- E : activation energy (cal/mole)
- k_c : apparent surface rate constant (min⁻¹)
- k_d : apparent rate constant for diffusion (min⁻¹)
- R : radius of particle (cm)
- t : reaction time (min)
- α : fractional conversion of solid reactant to product (-)
- ρ_B : molar density of solid reactant B (mole/cm³)

REFERENCES

1. Groggins, P.H.: "Unit Processes in Organic Synthesis", McGraw-Hill NY (1958).
2. Bleijenberg, A.C.A.M., Lippens, B.C. and Schuit, G.C.A.: *J. Catal.*, **4**, 581 (1965).
3. Trifiro, F., De Vecchi, V. and Pasquon, I.: *J. Catal.*, **15**, 8 (1969).
4. Ueda, W., Morooka, Y. and Ikawa, T.: *J. Catal.*, **70**, 409 (1981).
5. Maksimov, Y.V., Firsova, A.A., Lubentsov, B.Z., Shashkin, D.P., Linde, V.R. and Margolis, L.Y.: "Kinetics and Catalysis", **24**, 460 (1983).
6. Akimoto, M., Ichikawa, K. and Echigoya, E.: *Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem.*, **9**, 1293 (1977).

7. Hattori, T., Ii, M. and Murakami, Y.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **23**, 233 (1980).
8. Massoth, F.E. and Scarpiello, D.A.: *J. Catal.*, **21**, 225 (1971).
9. Von Destinon-Forstmann, J.: *Can. Metallurgical Quart.*, **4**, 1 (1965).
10. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons, NY (1972).
11. Krenzke, L.D. and Keulks, G.W.: *J. Catal.*, **64**, 295 (1980).
12. Monnier, J.R. and Keulks, G.W.: *J. Catal.*, **68**, 51 (1981).