

Cr이 담지 된 알루미나, SBA-15 촉매에서 n-부탄의 산화적 탈수소화 반응

신진현 · 신진호 · 조득희* · 고문규†

건양대학교 화학생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
*한국화학연구원 신화학연구단
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2013년 1월 22일 접수, 2013년 2월 5일 채택)

Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over Cr Catalysts Supported on Alumina and SBA-15

Jin Hyun Shin, Jin Ho Shin, Deug Hee Cho* and Moon Kyu Ko†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea
*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-600, Korea
(Received 22 January 2013; accepted 5 February 2013)

요 약

n-부탄의 산화적 탈수소화 반응을 위한 Cr 촉매가 연구되었다. 촉매의 제조는 메조포러스 물질인 SBA-15와 γ -alumina 지지체로 사용되었고 지지체의 표면 위에 Cr 산화물을 담지시키는 방법은 함침법이 사용되었고, Cr의 분산성을 높이기 위하여 구조 증진제로 Ti, Zr를 분산시킨 위에 Cr을 담지하여 특성분석 하였다. 촉매특성은 XRD, FT-IR, UV-Vis, ICP-AES, SEM, TEM 등을 이용하여 분석하였다. Cr 촉매에서 넓은 표면적을 가진 지지체의 효과는 전환율에 큰 차이를 보이지 않고 Ti, Zr이 증진제로 사용된 촉매의 경우 *trans*-2-부텐의 선택도가 높아짐을 보였다.

Abstract – Oxidative dehydrogenation of n-butane over mesoporous Cr catalysts were studied. Catalysts were prepared by Cr impregnated method over Ti or Zr dispersed mesoporous support such as SBA-15, γ -alumina and characterized by XRD, SEM, TEM, FT-IR UV-Vis and ICP-AES. The effect of high surface area was not noticed appreciably in terms of conversion, but for Cr catalysts with Ti and Zr-incorporated on SBA-15 and γ -alumina. showed high selectivity of *trans*-2-butene.

Key words: n-butane, Oxidative Dehydrogenation

1. 서 론

석유 자원의 고갈로 인하여 요구되는 대체 에너지의 개발과 함께 부존자원을 유용하게 활용하여야 하는 필요성은 증가하고 있다. 촉매에 의한 탄화수소의 전환 반응에는 이성화 반응, 분해 반응, 탈수소화 반응, 탈수소 고리화 반응 등 여러 가지가 있다. 방향족 화합물의 전환 반응은 옥탄가 향상의 측면에서 유용한 반응 중의 하나이며, 이에 대한 연구가 지금까지 많이 수행되어져 왔으며 꾸준한 연구의 대상이 되고 있다. 대부분의 원료 물질로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 같은 올레핀이나 n-헥산을 이용하고 있다. 최근에 이르러 LPG 속에 포함된 비교적 부가가치가 낮은 저급 알칸을 이용한 방향족화에 대한 연구가 발표되고 있다[1-4]. 이러한 반응에서 중요한 역할을 하는 것은 반응의 중간체로서 작용하는 불포화 탄화수소화합물이다.

불포화 탄화수소화합물은 쉽게 이웃하는 분자와 결합하여 고급 탄화수소를 생성할 수 있다.

석유화학산업의 납사 크래킹에서 다량의 C4-라피네이트가 생산되고 있고 이 C4-라피네이트는 n-부탄 및 iso-부탄, 올레핀으로 1-부텐, cis-부텐, trans-부텐 등이 혼합되어 있으며, 이들 중 부가가치가 높은 iso-부텐은 먼저 분리하고 나머지는 혼합물 상태로 남게 된다. 국내 정유공정의 라피네이트 속에는 n-부탄과 1-부텐이 전체 함유물 중 80% 이상을 차지하고 있다. 현재 C4-라피네이트는 반응성이 낮은 안정한 자원으로서 이들 탄화수소의 대부분은 에너지원으로 사용되고 있으나 부가가치가 높은 유용한 화합물을 생산하기 위한 원료로 사용할 수 있는 가능성 또한 크다. 석유화학산업에서 시작물질로 올레핀을 주로 사용하고 있기 때문에 파라핀을 올레핀 같은 불포화 탄화수소로 전환하는 연구는 많은 주목을 받고 있다. C4-올레핀을 제조하는 공정에서 탄화수소로부터 수소를 제거하여 다중결합을 형성하는 탈수소화 반응은 합성 고무 및 부가가치가 높은 유용한 화합물을 제조하기 위한 기초 물질의 수요가 급증하면서 많은 연구[4,5,6]가

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mkko@konyang.ac.kr

*이 논문은 건양대학교 서관 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

진행되고 있다. C4-올레핀의 경우, 그 수요가 급증하고 있어 이를 확보하기 위한 기술이 필요한 실정이다. C4-올레핀을 제조하는 공정에는 납사 크래킹 공정과 n-부탄의 직접 탈수소화 공정, n-부탄의 산화적 탈수소화 공정이 있다.

n-부탄은 산업적으로 귀금속에서 탈수소화되어 n-부텐이 된다. 이때 탈수소화 반응 온도는 비교적 높아 산화적 탈수소화 반응 에너지 효율적인 다른 방법으로서 시도되고 있다. 올레핀과 산화적 탈수소화 반응에 좋은 활성을 보이는 촉매는 비스무스 몰리브덴 촉매로 Batist 등[5]은 β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 촉매로 1-부텐과 공기로 반응을 진행하여 30%의 전환율을 얻었으며, 이후 Cr_2/ZrO_2 촉매로 n-부탄의 산화적 탈수소화 반응에 대한 연구[6]를 하여 전환율 40.5%, 선택도 6.5%로 전환율은 높으나 대부분의 반응이 크래킹 되어 1-부텐의 선택도가 낮다고 보고하였다.

본 연구에서는 n-부탄으로부터 1-부텐을 제조하기 위한 산화적 탈수소화 반응의 촉매로서 Cr을 사용하였고 지지체인 SBA-15, γ -alumina에 Cr의 열적 안정성 및 분산성을 높이기 위하여 구조증진제를 Ti와 Zr을 사용하였다. 반응물은 n-부탄과 산소를 사용하였으며 지지체와 증진제에 따른 반응성을 비교하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

n-부탄의 산화적 탈수소화 반응을 위한 촉매의 담체로 메조포러스 물질인 SBA-15의 제조 과정[7]은 P-123 (Aldrich)을 증류수에 넣고 40 °C로 교반하여 분산시킨 후 HCl을 넣어 40 °C로 24시간 교반한 용액에 TEOS (98%, Aldrich)를 천천히 첨가하여 40 °C로 24시간 교반하였다. 만들어진 용액을 수열 합성 용기에 넣어 건조기 온도를 100 °C로 하여 12시간 동안 유지하였다. 반응물을 상온으로 식혀 여과한 다음 에탄올로 충분히 세척을 한다. 세척한 물질을 550 °C로 8시간 소성하여 SBA-15를 제조하고 γ -alumina (Duksan, 97.7%)는 시약으로 구입하여 사용하였다. 지지체(SBA-15, γ -alumina (Duksan, 97.7%))에 Ti, Zr 담지 과정은 지지체 세공 내에 있는 미세 수분을 제거하기 위하여 지지체를 무수에탄올(99.9%, Duksan)로 세척한 뒤 여과하였다. 이 용액에 titania butoxide (>99%, Aldrich), 또는 zirconium (IV) 1-butanol (80 wt%, Aldrich)을 넣고 80 °C로 4시간 반응시킨 뒤 용액을 무수에탄올로 세척한 후 여과 후 오븐에서 100 °C로 8시간 건조한 뒤 550 °C로 2시간 소성하였다[8]. 제조된 촉매에 Cr을 담지시키기 위하여 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%)을 일정량의 증류수에 용해시킨 후 지지체를 수용액에 넣어 혼합한 다음 건조기에서 건조 후 110 °C에서 12시간 건조시킨 뒤 550 °C의 공기 분위기에서 8시간 소성시켜 촉매를 제조하였다.

2-2. 반응 실험 및 분석

n-부탄의 산화적 탈수소화 반응을 위한 반응시스템은 반응 가스가 MFC를 통해 일정한 유량 조정되고 반응기는 stainless steel 304 재질의 일자형 관으로 제작되었으며, 내경 12 mm의 필터 위에 촉매가 충전되는 구조로서, 반응기는 촉매 반응기에 유입된 반응 기체들은 촉매를 통과하면서 반응하게 된다. 촉매반응에 사용된 촉매는 반응기에 유리 섬유를 엮어 촉매 입자가 누출되는 것을 방지하였다. 반응기에 고정된 촉매를 가열로 안에 설치하여 촉매 층의 반응온도를 일정하게 조절한 후 반응물이 반응기 안의 촉매 층을 연속적으로 통과하

면서 반응이 진행되도록 하였다. 반응기와 분석기 부분 가스가 이동하는 SS-line에는 응축을 방지하기 위하여 heating band를 감아놓았다.

산화적 탈수소화 반응의 반응물인 n-부탄과 공기는 혼합기체의 형태로서 반응기에 공급되고 MFC를 사용하여 조절하였다. n-부탄은 99.8%의 순도이고 반응을 진행시키기 위해서 촉매를 반응물을 주입하기 전 450 °C의 공기 분위기에서 1시간 동안 활성화 시킨 후에 반응물을 주입하였으며, 반응물을 주입한 후의 반응 온도는 400, 450, 500 °C에서 반응을 관찰하였다. 반응물인 n-부탄:Air는 3:8의 비율로 설정하여 반응물이 반응기로 주입되도록 하였다. 또한 촉매의 안정성을 확인하기 위하여 450 °C에서 장시간 활성을 관찰하였다. 반응이 진행되는 동안 반응의 결과를 확인하기 위해 반응기 통과 후의 혼합기체를 일정한 시간 간격으로 auto sampling하여 gas chromatograph (Shimazu GC17A)를 이용하여 분석하였다.

촉매의 X-선 회절분석(X-ray diffraction)은 RINT 2000, Rigaku 사, CuK_α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)를 사용하여 측정하였다. SEM은 Hitachi S4800을 TEM은 Hitachi HD-2300A, ICP-AES는 Thermo Scientific iCAP 6500, FT-IR은 Shimazu-8400s, UV-Vis는 Shimazu-2450을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 촉매 특성 분석

SBA-15의 결정성을 XRD의 회절 패턴에서 small-angle로부터 확인하였고, 함침법으로 합성한 Cr을 관찰하기 위하여 wide-angle의 XRD 피크를 관찰하였다. SBA-15는 기공 벽을 이루는 원자 배열이 무질서한 공통적인 구조적 특성이 있다. Fig. 1에서 SBA-15 관련 피크들이 0°에서 10° 사이에서 여러 개의 특성피크를 관찰할 수 있다. 관찰되

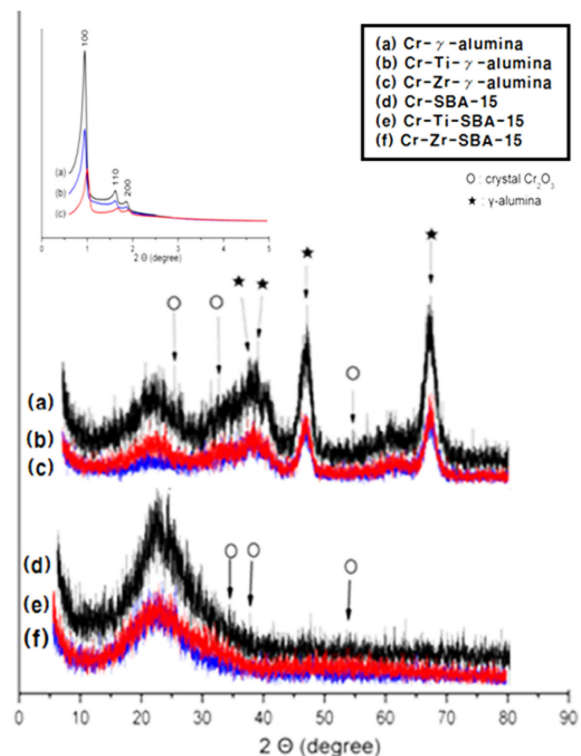


Fig. 1. XRD patterns of (a) Cr-SBA-15, (b) Cr-Ti-SBA-15, (c) Cr-Zr-SBA-15, (d) Cr- γ -alumina, (e) Cr-Ti- γ -alumina, (f) Cr-Zr- γ -alumina.

는 3개의 피크들은 제조된 물질이 육방반사(hexagonal reflection)를 갖는다는 것을 나타낸다. 낮은 각도의 가장 세기가 큰 피크가 hkl 반사중의 (100)면이고, 이어서 (110), (200) 면을 나타내고, 아래와 같은 식으로부터 육방배열을 확인할 수 있다[9]. Fig. 1에서 함침법에 의한 Cr 촉매 제조의 경우 SBA-15의 hexagonal 구조가 유지되는 것을 볼 수 있고 (a) Cr-SBA-15에서 나타난 $2\theta=24.5^\circ, 33.6^\circ, 36.2^\circ, 54.8^\circ$ 피크는 SBA-15 세공 내의 Cr 전구체가 고르게 분산되어 있지 않고 응집되어 있는 피크로 보이며, (b) Cr-Ti-SBA-15와 (c) Cr-Zr-SBA-15의 XRD 피크는 Cr이 고르게 분산되어 특정 피크가 관찰되지 않은 것으로 보인다. γ -alumina 촉매의 XRD의 경우도 Fig. 1에서 $2\theta=36^\circ, 38^\circ, 39^\circ, 67^\circ$ 보이는 피크로부터 γ -alumina의 고유한 피크이고 Cr-SBA-15와 동일한 각도에서 Cr의 피크가 나타나 γ -alumina 촉매의 결정성과 Cr을 비교할 수 있다. SBA-15의 경우와 유사하게 Ti나 Zr을 사용한 경우 Cr이 고르게 분산되어 특정 피크가 관찰되지 않은 것으로 보인다.

제조된 촉매의 SEM의 이미지 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 메조포러스 물질인 SBA-15를 기반으로 제조된 Fig. 2의 (a) Cr-SBA-15, (b) Cr-Ti-SBA-15, (c) Cr-Zr-SBA-15는 균일한 형상으로 제조된 것을 확인할 수 있다. (d) Cr- γ -alumina, (e) Cr-Ti- γ -alumina, (f) Cr-Zr- γ -alumina의 경우 γ -alumina 담체로 제조된 촉매의 형상으로서 SBA-15의 경우와 비교하여 입자가 고르지 않으나 Ti나 Zr을 증진제의 효과로 Cr이 비교적 작은 입자로 고르게 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 3은 SBA-15를 지지체로 사용한 Cr 촉매의 TEM 이미지로 기공이 hexagonal한 구조를 관찰할 수 있으며 (a) Cr-SBA-15의 경우 Cr의 입자가 관찰되었으나 (b) Cr-Ti-SBA-15, (c) Cr-Zr-SBA-15의 경우 입자가 세공 내에 관찰되지 않았으나 Ti나 Zr의 영향으로

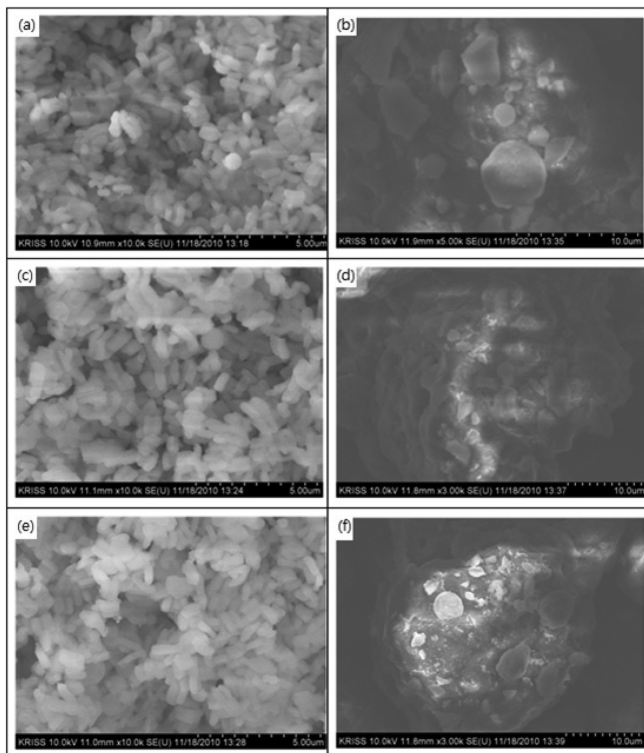


Fig. 2. SEM image of (a) Cr-SBA-15, (b) Cr-Ti-SBA-15, (c) Cr-Zr-SBA-15, (d) Cr- γ -alumina, (e) Cr-Ti- γ -alumina, (f) Cr-Zr- γ -alumina.

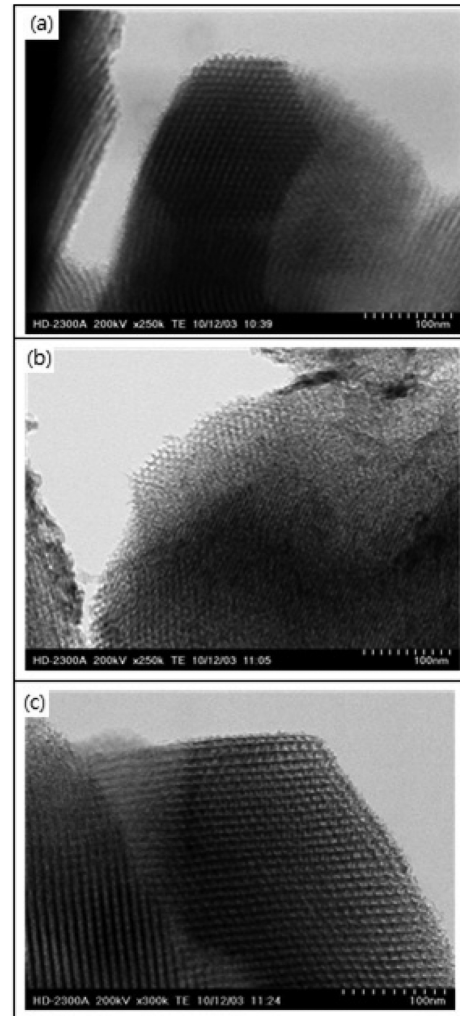


Fig. 3. TEM image of (a) Cr-SBA-15, (b) Cr-Ti-SBA-15, (c) Cr-Zr-SBA-15.

Table 1. AES-ICP analysis of various impregnated Cr catalyst

Catalyst	Surface Composition		
	Cr (wt%)	Zr (wt%)	Ti (wt%)
(a) Cr-SBA-15	0.3	-	-
(b) Cr-Ti-SBA-15	0.4	-	6.2
(c) Cr-Zr-SBA-15	0.4	11.7	-
(d) Cr- γ -alumina	0.5	-	-
(e) Cr-Ti- γ -alumina	0.5	-	2.3
(f) Cr-Zr- γ -alumina	0.7	2.5	-

입자가 Cr이 외부 또는 내부에 고르게 분산되어 있는 것으로 보인다.

제조된 촉매의 원소 및 함량을 확인하기 위하여 AES-ICP로 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. (a) Cr-SBA-15의 경우 Cr의 함량이 0.4%, (b) Cr-Ti-SBA-15, (c) Cr-Zr-SBA-15의 경우 각각 0.4과 0.4%로 Cr의 함량을 나타내었고 (d) Cr- γ -alumina의 경우 0.5% (e) Cr-Ti- γ -alumina, (f) Cr-Zr- γ -alumina의 경우 각각 0.5, 0.7%로 Cr의 함량을 나타내고 있다.

제조된 촉매의 IR Spectra를 Fig. 4에 나타내었다. 956 cm^{-1} 에서의 흡수밴드는 Cr-SBA-15 구조에서 Si-O-Cr 진동주파수의 피크이다. 이는 구조 안에 Cr이 골격 구조 내에 존재함을 확인할 수 있다.

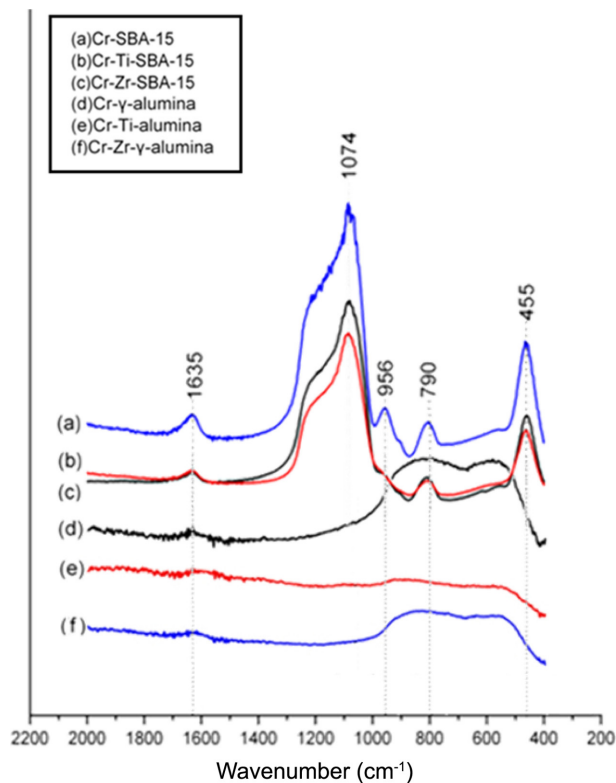


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) Cr-SBA-15, (b) Cr-Ti-SBA-15, (c) Cr-Zr-SBA-15, (d) Cr- γ -alumina, (e) Cr-Ti- γ -alumina, (f) Cr-Zr- γ -alumina.

453~457, 550~604, 784~794, 1,072~1,076 cm^{-1} 은 SBA-15의 고유한 특성 피크로서 Si-O-Si는 구조 내 수축진동 밴드이다. γ -alumina 촉매에서는 Al-OH 그룹의 피크를 1,072 cm^{-1} 영역에서 관찰하였다[10].

Fig. 5은 제조된 촉매의 UV-Visible 스펙트럼 반사율을 측정한 것이다. Fig. 5에서 (a) Cr-SBA-15, (b) Cr-Ti-SBA-15, (c) Cr-Zr-SBA-

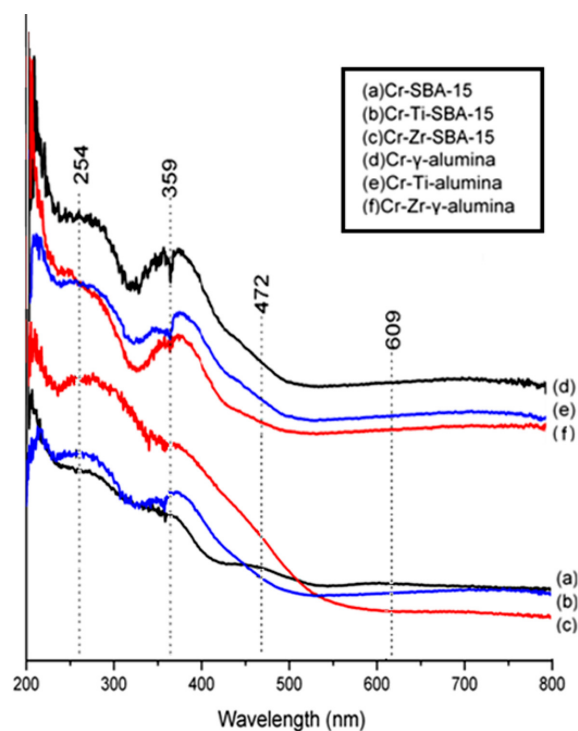


Fig. 5. UV-Vis spectra of (a) Cr-SBA-15, (b) Cr-Ti-SBA-15, (c) Cr-Zr-SBA-15, (d) Cr- γ -alumina, (e) Cr-Ti- γ -alumina, (f) Cr-Zr- γ -alumina.

15의 경우 모두 220 nm 부근의 피크가 관찰되는데 이는 SBA-15의 특성 피크로 보이고, 254, 359, 472, 609 nm에서 관찰되는 밴드는 Cr의 d-d transition으로 Cr의 팔면체 구조로서 큰 흡수 피크는 Cr^{3+} 에 기인한 것으로 알려져 있다[10].

3-2. 촉매 성능

n-부탄의 산화적 탈수소화 반응에 대한 제조된 Cr 촉매의 활성과

Table 2. Catalytic conversion and product distributions of n-Butane in the oxidative dehydrogenation over the various Cr catalyst at 400 °C

Catalyst	Conv(%)	Selectivity(%)						
		1-C ₄ H ₈	TB-2	CB-2	1,3-BD	C ₁	C ₂	C ₃
Cr-SBA-15	5.9	28.5	26.5	20.7	3.0	6.2	8.2	6.9
Cr-Ti-SBA-15	10.2	34.3	26.1	19.6	3.6	1.0	8.0	7.5
Cr-Zr-SBA-15	7.6	19.3	34.1	24.0	2.7	1.1	9.8	9.0
Cr- γ -alumina	10.0	19.5	33.5	24.3	1.0	0.9	10.3	10.5
Cr-Ti- γ -alumina	10.6	18.7	32.2	22.9	0.4	1.6	13.5	10.9
Cr-Zr- γ -alumina	10.8	18.7	32.9	23.5	0.6	1.4	11.4	11.6

*C₁=CH₄+CO₂, C₂=C₂H₆+C₂H₄, C₃=C₃H₈+C₃H₆, TB-2:trans-2-C₄H₈, CB-2:cis-2-C₄H₈, 1,3-BD:1,3-C₄H₈.

Table 3. Catalytic conversion and product distributions of n-Butane in the oxidative dehydrogenation over the various Cr catalyst at 450 °C

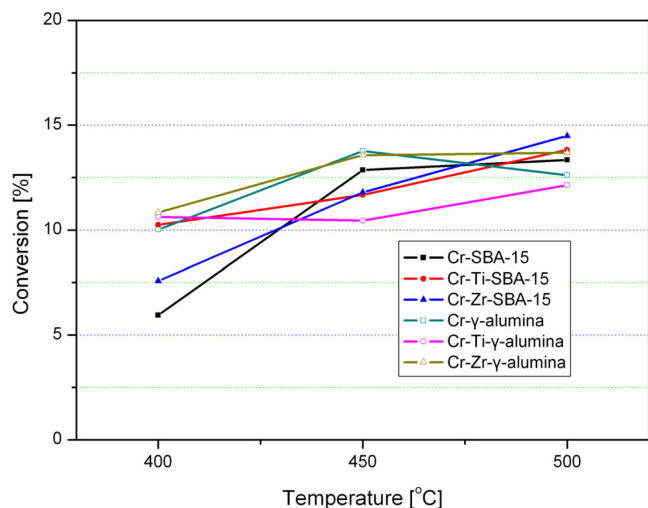
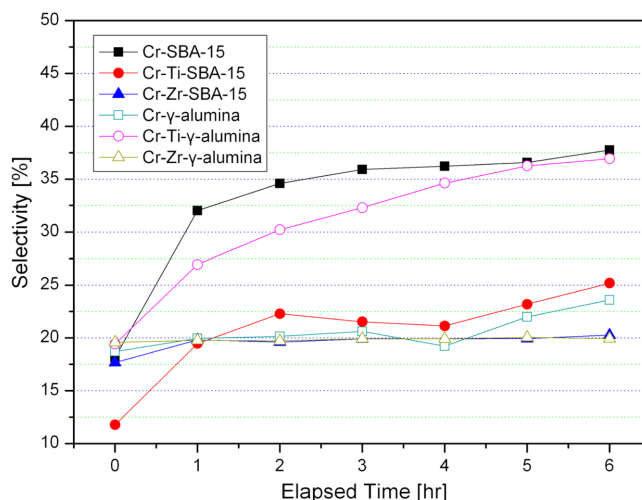
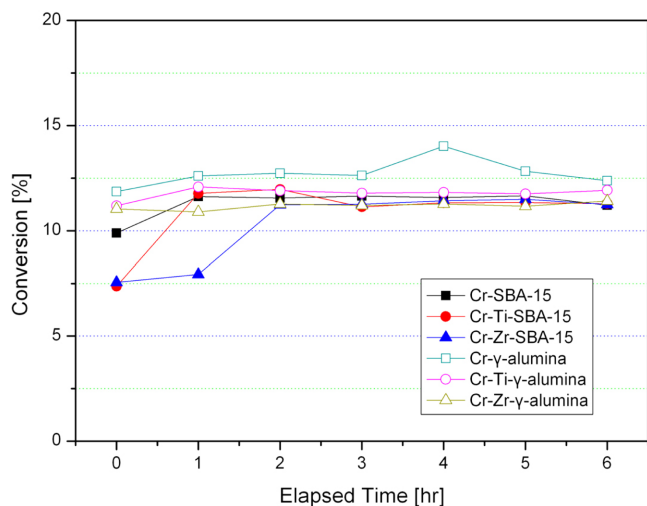
Catalyst	Conv(%)	Selectivity(%)						
		1-C ₄ H ₈	TB-2	CB-2	1,3-BD	C ₁	C ₂	C ₃
Cr-SBA-15	12.9	41.0	20.0	13.3	2.7	2.5	9.6	11.0
Cr-Ti-SBA-15	11.7	26.8	27.4	21.0	2.4	2.3	9.5	10.5
Cr-Zr-SBA-15	11.8	19.6	30.3	22.0	1.0	3.3	11.0	12.8
Cr- γ -alumina	13.8	18.6	28.3	20.7	0.5	3.4	13.9	14.6
Cr-Ti- γ -alumina	10.4	22.3	28.1	21.4	7.6	1.3	8.4	11.1
Cr-Zr- γ -alumina	13.6	17.6	28.0	20.3	1.0	3.3	15.0	14.9

*C₁=CH₄+CO₂, C₂=C₂H₆+C₂H₄, C₃=C₃H₈+C₃H₆, TB-2:trans-2-C₄H₈, CB-2:cis-2-C₄H₈, 1,3-BD:1,3-C₄H₈.

Table 4. Catalytic conversion and product distributions of *n*-Butane in the oxidative dehydrogenation over the various Cr catalyst at 500 °C

Catalyst	Conv(%)	Selectivity(%)						
		1-C ₄ H ₈	TB-2	CB-2	1,3-BD	C ₁	C ₂	C ₃
Cr-SBA-15	13.3	27.4	19.7	14.4	6.3	3.1	16.2	12.9
Cr-Ti-SBA-15	13.8	18.8	25.5	18.8	7.0	12.6	9.6	7.7
Cr-Zr-SBA-15	14.5	18.3	24.6	18.2	1.2	9.7	14.2	13.7
Cr- γ -alumina	12.6	17.9	24.8	18.3	1.1	4.8	16.1	17.0
Cr-Ti- γ -alumina	12.1	17.2	23.3	17.3	1.3	7.4	17.1	16.5
Cr-Zr- γ -alumina	13.7	16.3	22.3	16.6	0.6	7.8	19.4	16.9

*C₁=CH₄+CO₂, C₂=C₂H₆+C₂H₄, C₃=C₃H₈+C₃H₆, TB-2:*trans*-2-C₄H₈, CB-2:*cis*-2-C₄H₈, 1,3-BD:1,3-C₄H₈.

**Fig. 6.** Catalytic performance of *n*-butane in the oxidative dehydrogenation over Cr catalysts at different temperature.**Fig. 8.** Catalytic performance of Cr catalysts in the oxidative dehydrogenation of *n*-butane at 450 °C over a 6hr.**Fig. 7.** Catalytic performance of Cr catalysts in the oxidative dehydrogenation of *n*-butane at 450 °C over a 6hr.

생성물의 분포를 반응온도 400, 450, 500 °C에 따라 각각 Table 2, 3, 4에 전환율과 선택도를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 Cr 촉매에서 넓은 표면적을 가진 지지체의 효과는 전환율에 큰 차이를 보이지 않고 Ti나 Zr 증진제의 사용에 따라 *n*-부탄에서 1-부텐, *trans*-부텐, *cis*-부텐의 선택도 차이를 보이고 선택도의 증가가 1-부텐에서 *trans*-부텐, *cis*-부텐으로 변화한다. 또한 *iso*-부텐의 생성은 거의 관

찰되지 않아 나타내지 않았다. ZrO₂를 지지체로 사용하는 Cr₂O₃/ZrO₂ 촉매의 경우 450 °C에서 C₁의 생성이 급격하게 증가하여 80%에 가까운 선택도가 보고되었다[6]. 이는 *n*-부텐의 이성질화 반응에 귀속되어 담지된 산성 제올라이트 촉매를 사용되는 점으로 보아 지지체의 산성과 관련되어 있는 것으로 생각된다. γ -alumina나 SBA-15를 지지체로 사용하고 Ti나 Zr을 증진제로 사용한 경우 이와 같은 현상은 관찰되지 않았다. 효율적 반응온도인 400 °C에서 Cr-Ti-SBA-15 촉매의 경우 1-부텐 선택도 34%, 450 °C에서 Cr-SBA-15 촉매의 경우 1-부텐 선택도 41%를 나타내었다. 이는 Wang 등[6]의 1-부텐 선택도 12.8%와 비교하여 볼 때 개선된 결과이나 Ti와 Zr가 증진제로 사용된 촉매는 *n*-부탄의 산화적 탈수소화 반응의 전환율이 전반적으로 낮게 나타나고, 완전 산화 반응 등 부반응이 다른 촉매에 비해 적게 나타나고 있다. Zr이 증진제로 사용된 Cr-Zr-SBA-15는 Ti의 경우와 비교하여 *trans*-부텐의 선택도가 높음을 알 수 있다. 또한 일반적으로 반응 온도가 증가할수록 *n*-부탄의 전환율은 증가하나 1-부텐의 선택도가 감소하여 다른 부반응이 진행됨을 알 수 있다. Fig. 8은 450 °C에서 제조된 촉매들을 통해 *n*-부탄의 산화적 탈수소화 반응을 6시간 동안 수행한 결과를 나타낸 것이다. *n*-부탄의 산화적 탈수소화 반응에서 촉매가 활성을 유지함을 보인다.

4. 결 론

n-부탄의 산화적 탈수소화 반응에서 Cr 촉매의 활성을 높이기 위

하여 제조 방법의 변화에 따른 촉매의 특성 변화를 조사하였으며 촉매특성은 XRD, FT-IR, UV-Vis, ICP-AES, SEM, TEM 등을 이용하여 분석하였다. 촉매의 제조는 메조포러스 물질인 SBA-15와 γ -alumina 지지체로 사용되었고 지지체의 표면 위에 Cr 산화물을 담지시키는 방법은 함침법이 사용되었고, Cr의 분산성을 높이기 위하여 구조 증진제로 Ti, Zr를 분산시킨 위에 Cr을 담지하여 비교 분석 하였다.

Cr 촉매에서 넓은 표면적을 가진 지지체의 효과는 전환율에서 큰 차이를 보이지 않고 있으나 Ti나 Zr 증진제의 사용에 따라 1-부텐, *trans*-2-부텐, *cis*-2-부텐의 선택도 차이를 보이고 선택도의 증가가 1-부텐에서 *trans*-2-부텐, *cis*-2-부텐으로 변화한다. 또한 *iso*-부텐의 생성은 거의 관찰되지 않았다. 반응 수율은 Cr-Ti-SBA-15 촉매가 효율적 운전온도인 400 °C에서 비교적 높은 활성을 나타내고 온도가 증가함에 따라 제한적으로 전환율이 증가하는 경향을 보이고 Ti, Zr이 증진제로 사용된 촉매의 경우 *trans*-2-부텐의 선택도가 높아짐을 보였다. 전반적으로 촉매 반응은 반응 온도가 올라가면서 전환율도 증가하나, 선택도가 감소하고 부반응도 함께 진행되는 경향을 보이고 있다.

감 사

본 연구는 지식경제부 산업소재 산업원천기술개발사업(10031880)의 일환으로 연구되었습니다.

참고문헌

1. H. Kitagawa, Y. Sendoda and Y. Ono, "Transformation of Propane Into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites," *J. Catal.*, **101**(1), 12-18(1986).

2. J. S. Kim, G. Seo, J. H. Kim, and N. K. Park, "Catalytic Conversions of Lower Hydrocarbons to Aromatic Compounds over Gallozeolites," *J. Korean Chem. Eng. Res.*, **27**, 260-267(1989).
3. P. Meriaudeau and C. Naccache, "The Role of Ga_2O_3 and Proton Acidity on the Dehydrogenating Activity of Ga_2O_3 -HZSM-5 Catalysts: Evidence of a Bifunctional Mechanism," *J. Mol. Catal.*, **59**, L31-L36(1990).
4. X. Li, W. Ji, J. Zhao, Z. Zhang, and C. Au, "n-Butane Oxidation over VPO Catalyst Supported on SBA-15," *J. Catal.*, **238**, 232-241(2006).
5. P. A. Batist, J. F. H. Bouwens, and G. C. A. Schult, "Bismuth Molybdate Catalysts. Preparation, Characterization and Activity of Different Compounds in the Bi/Mo/O System," *J. Catal.*, **1972**, 25, 1 (1972).
6. S. Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa, and K. Suzuki, "Oxidative Dehydro-Isomerization of n-Butane over Anion-promoted $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Catalyst," *Energy Fuels*, **15**, 384-388(2001).
7. D. Y. Zao, J. I. Feng, Q. S. Huo, Z. N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science* **279**, 548(1998).
8. M. Kim, J. Park, C. Shin, S. Han, and G. Seo, "Dispersion Improvement of Platinum Catalysts Supported on Silica, Silica-Aluminar and Aluminar by Titania Incorporation and pH Adjustment," *Catal Lett*, **133**, 288-297(2009).
9. S. J. Park, M. H. Cho, S. Kim, and S. H. Kwon, "Preparation and Characterization of Cu/MCM-41 Mesoporous Catalysts for NO Removal," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(6), 737-741(2005).
10. P. Kustrowski, L. Chmielarz, R. Dzieembaj, P. Cool, and E. F. Vansant, "Dehydrogenation of Ethylbenzene with Nitrous Oxide in the Presence of Mesoporous Silica Materials Modified with Transition Metal Oxides," *J. Phys. Chem. A*, **109**, 330-336(2005).