

다양한 합성 방법으로 제조된 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매 상에서 n -부텐의 산화탈수소화 반응

박정현 · 신재호[†]

충북대학교 화학공학과
362-763 충북 청주시 서원구 내수동로 52
(2014년 8월 22일 접수, 2014년 10월 8일 수정본 접수, 2014년 10월 11일 채택)

Oxidative Dehydrogenation of n -Butenes over $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ Oxide Catalysts Prepared with Various Synthesis Method

Jung-Hyun Park and Chae-Ho Shin[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 52 Naesudong-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 362-763, Korea
(Received 22 August 2014; Received in revised form 8 October 2014; accepted 11 October 2014)

요 약

n -부텐의 산화탈수소화에서 제조방법이 촉매의 반응활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매를 모델 촉매로 선정하여 공침법, 시트르산법, 수열합성법, 주형법 등의 방법으로 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보고 반응 활성과 연관시키기 위하여 X-선 회절분석(XRD), 질소 흡착·탈착분석(N_2 sorption), 암모니아/1-부텐-승온탈착분석(NH_3 /1-butene-TPD) 등의 특성분석을 수행하였다. 공침법으로 제조한 촉매의 활성이 가장 높게 관찰되었으며, 14시간 동안의 산화탈수소화 반응 기준으로 n -부텐의 전환율은 79.5%, 1,3-부타디엔의 선택도는 85.1%, 1,3-부타디엔 수율은 67.7%의 수치를 보였다. 암모니아 승온탈착 실험으로부터 촉매의 반응 활성은 촉매의 산 특성과 밀접하게 관련이 있으며, 공침법으로 제조한 산화물 촉매가 다른 합성방법으로 제조한 촉매와 비교하여 가장 큰 산량을 갖는 것으로 관찰되었다. 또한, 1-부텐의 승온탈착 분석결과, 촉매의 활성은 흡착된 1-부텐과 촉매의 표면반응에 기인한 중간체의 흡·탈착 특성, 즉 약하게 흡착된 중간체(<200 °C)의 상대적인 양과 강하게 흡착된 중간체의 탈착 온도(>200 °C)와 밀접하게 관련이 있었다.

Abstract – To investigate the effect of the catalyst synthesis method on the oxidative dehydrogenation (ODH) of n -butenes, $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ oxide catalysts were prepared with various synthesis methods such as co-precipitation, citric acid method, hydrothermal method, and surfactant templated method. The catalysts were characterized by X-ray Diffraction (XRD), N_2 sorption, and NH_3 /1-butene-temperature programmed desorption (NH_3 /1-butene-TPD) to correlate with catalytic activity in ODH reaction. Among the catalysts studied here, $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ oxide catalyst prepared with co-precipitation method marked the highest activity showing 1-butene conversion, 79.5%, butadiene selectivity, 85.1% and yield, 67.7% after reaction for 14 h. From the result of NH_3 -TPD, the catalytic activity is closely related to the acidity of the $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$ oxide catalyst and acidity of the $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ oxide catalyst prepared with co-precipitation method was higher than that of other catalysts. In addition, combined with the 1-butene TPD, the higher catalytic activity is closely related to the amount of weakly adsorbed intermediate (<200 °C) and the desorbing temperature of strongly adsorbed intermediates (>200 °C).

Key words: $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ Oxide Catalyst, 1,3-butadiene, Acidity, NH_3 -TPD, 1-butene-TPD

1. 서 론

1,3-부타디엔(1,3-butadiene, BD)은 SBR (Styrene Butadiene Rubber), BR (Butadiene Rubber)와 ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) 등

의 화학제품을 생산하기 위한 중요한 기초유분이다[1]. BD의 95% 이상이 나프타 분해공정의 에틸렌 생산과정의 부산물로 생산되며, 근래의 자동차와 고무 산업의 급격한 발전으로 인하여 이 공정으로는 부타디엔의 수요를 충족시키는데 한계가 있다. 그러므로 BD를 효율적으로 생산하기 위한 새로운 공정의 필요성이 대두되었으며, 그 중, n -부탄 또는 n -부텐의 산화탈수소화(Oxidative Dehydrogenation, ODH) 공정이 새로운 각광을 받고 있다. ODH 공정은 직접 탈수소화 공정과 비교할 때, 열역학적으로 안정하며 에너지 및 비용 절감을 할 수 있는 장점을 가지고 있다[2].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ODH에는 페라이트계 촉매, 비스무스-몰리브데이트 촉매, 바나듐-안티모니 계열, 인산 계열 촉매, 그리고 다성분계 복합 산화물 촉매가 사용되었다[3-6]. ZnFe_2O_4 와 MgFe_2O_4 등의 페라이트계 촉매는 학술적으로 주로 연구되었고, Bi-P의 인산계열 촉매는 상업적으로 연구되었다. 특히, 비스무스-몰리브데이트 계열 촉매에 대하여 활발한 연구가 이루어졌으며, 이 촉매계에서 Bi-O는 일차수소를 제거하고 알릴종(allylic species)을 형성하는 역할을 하고, Mo-O는 2차수소를 제거하고 격자산소와 결합된 알릴 종을 형성하는 역할을 한다. 즉, Bi는 촉매의 활성화에 관여하고, Mo는 선택도와 관련 있다고 할 수 있다[7].

ODH를 사용하면 파라핀에서 올레핀을 효율적으로 생산할 수 있지만, 다성분계 산화물 촉매를 사용하기 때문에 반응 메커니즘을 규명하기 어렵고, 촉매의 반응활성과 물리화학적 연관성을 찾기가 힘들다. 현재까지, ODH에 있어서 반응기구는 마스-반 크레블린 반응기구(Mars and Van Krevelen mechanism, MvK)가 가장 일반적으로 해석되고 있다. 마스-반 크레블린 기구를 따른다면 알켄의 선택적인 산화는 주요 세 가지 단계에 의해서 반응이 진행된다. (i) 알켄의 흡착과 알켄으로부터 알파-수소(α -hydrogen)의 탈착으로 인한 알릴 종의 형성, (ii) 활성화된 알릴종과 촉매의 산소와의 반응, 그리고 (iii) 공급된 가스 상 산소로 환원된 촉매의 재산화 과정으로 이루어진다[8].

촉매의 합성방법, 소성온도, 침전제, pH 등은 촉매의 물리화학적 특성 및 반응성에 영향을 미친다. Jung은 일반적인 공침법과 시트르산을 이용한 졸-겔 법으로 제조한 $\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ 촉매에 의한 *n*-부텐의 ODH에서 시트르산을 이용하여 졸-겔 법으로 제조한 촉매가 일반적인 공침법으로 제조한 촉매보다 우수한 활성을 나타낸다고 보고하였다[6]. 또한 Lee는 스피넬 구조를 갖는 ZnFe_2O_4 촉매에서, 촉매는 pH에 따라 촉매의 산성도가 다르게 관찰되고 촉매의 반응활성 또한 제조 시 적절한 pH에 영향을 받으며, pH 9일 때 가장 좋은 활성을 나타낸다고 보고하였다[9]. 그 외, 많은 문헌에서 촉매의 제조방법 및 pH, 소성온도에 따른 물리화학적 특성 및 반응성과의 연관성을 찾기 위한 많은 연구가 수행되었다[10,11]. 이처럼 촉매의 합성방법 및 pH는 촉매의 물리화학적 특성 및 반응활성과 밀접하게 관련되어 있다.

일반적으로 다성분계산화물 촉매에 인을 첨가하게 되면 반응성이 증대되는 경우에 최적 인산의 함량이 0.1인 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매가 *n*-부텐의 ODH에서 가장 우수한 활성을 나타내었다[12]. 이에 본 연구에서는 *n*-부텐의 ODH에서 높은 활성과 안정성을 나타낸 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매를 모델 촉매로 선정하여 공침법, 시트르산법, 수열합성법, 그리고 주형법 등 다양한 방법으로 제조하고, *n*-부텐의 ODH를 수행하여 촉매 제조방법이 반응활성에 미치는 영향을 조사하였다. 제조한 촉매의 물리화학적 특성을 알아보고, 촉매제조방법이 반응성에 미치는 영향을 조사하기 위해 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD), 질소 흡-탈착 분석(N_2 sorption), 1-부텐/암모니아-승온탈착분석(1-Butene/ NH_3 -Temperature Programmed Desorption, 1-Butene/ NH_3 -TPD) 등의 특성분석을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 연구에서 사용된 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매의 제조는 질산비스무스오수화물($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%, Samchun), 질산철구수화물

($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.5%, Samchun), 몰리브덴산 암모늄 사수화물($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, Samchun), 인산(H_3PO_4 , 85% Samchun)과 암모니아용액(NH_4OH , 28-30 vol.%, Samchun)을 전구물질로 사용하였으며, 공침법, 시트르산법, 수열합성법 그리고 주형법으로 촉매를 제조하였고, 촉매제조방법은 다음과 같다.

2-1-1. 공침법(Co-precipitation method, CP)

비스무스:철=1:0.65의 몰 비로 계산된 양의 중성질산비스무스와 질산철구수화물을 10%의 질산으로 산성화 된 75 mL의 증류수에 서서히 가열하면서 용해시킨다(용액 A). 몰리브덴산암모늄을 45 mL의 증류수에 가열하면서 용해시킨다(용액 B). 각 물질들을 완전히 용해시킨 후, A 용액을 B 용액에 천천히 첨가하고, 인산을 첨가시킨 후 60 °C에서 10분 동안 교반한다. 혼합용액을 교반 후 암모니아 용액으로 pH 5까지 조절하였고, 60 °C에서 3시간 동안 더 교반하였다. 숙성된 용액은 감압증류기(EYELA, N-1000)를 사용하여 과량의 수분을 제거하고 100 °C에서 24시간 건조 후에 2 °C·min⁻¹의 승온 속도로 600 °C에서 2시간 동안 공기를 흘려주면서 소성하여 촉매로 사용하였다.

2-1-2. 시트르산법(Citric acid method, CA)

공침법의 A 용액 제조 시, 시트르산($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%, Samchun)을 몰리브덴 기준으로 하여 0.5의 몰 비만큼 계산된 양을 첨가하여, A 용액을 제조하였고, 각 물질들의 혼합 및 수분제거 방법은 공침법과 동일하게 처리하였다.

2-1-3. 수열합성법(Hydrothermal method, HT)

공침법으로 제조한 촉매와 같은 방법으로 혼합용액을 준비하고 암모니아 용액으로 pH 5까지 조절한 후에, 60 °C에서 30분 동안 교반하였다. 교반 후, 혼합용액을 125 mL 크기의 밥(bomb)에 넣고 175 °C의 온도에서 150 rpm의 속도로 48시간 동안 수열합성 오븐에서 수열 합성하였고 나머지 과정은 공침법과 동일하게 처리하였다.

2-1-4. 주형법(Surfactant templated method, ST)

공침법의 A 용액 제조 시, 올레인 산($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, 99%, Samchun)을 몰리브덴 기준으로 하여 0.5의 몰 비만큼 계산된 양을 첨가하여 A 용액을 제조하였고, 각 물질들의 혼합 및 수분제거 방법은 공침법과 동일하게 처리하였다.

제조한 촉매는 합성방법에 따라 촉매조성은 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 으로 고정하고 사용된 촉매는 BiFeMoP-CP, BiFeMoP-CA, BiFeMoP-HT, BiFeMoP-ST로 명명하였고 *n*-부텐의 ODH에 적용하여 반응 활성을 비교하였다.

2-2. 촉매 특성분석

제조한 촉매의 결정성을 살펴보기 위해 Siemens D-5005 기기를 사용하여 XRD 분석을 수행하였다. 이 때 사용한 전압과 전류는 30 mA, 50 kV이고, 0.12°·min⁻¹의 주사 속도, 2 θ =10~60°의 범위에서 측정하였다. 제조한 촉매의 비표면적 및 총 기공부피는 -196 °C의 액체질소 온도 하에서 Micromeritics사의 ASAP 2020을 사용하여 질소흡착법으로 측정하였다. 촉매의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 $P/P_0=0.05\sim0.2$ 범위 내에서 측정된 값으로 구하였고, 총 기공부피는 $P/P_0=0.995$ 에서의 흡착량으로 계산하였다.

$\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$ 산화물 촉매의 산성특성을 알아보기 위해 질량

분석기(Quadruple Mass Spectrometer, Pfeiffer, QMS 200)를 사용하여 NH₃-TPD를 수행하였다. 헬륨분위기 하에서 0.1 g의 촉매를 승온 속도 5 °C·min⁻¹으로 상온에서 200 °C까지 온도를 올린 후 200 °C에서 1시간 동안 전처리하고 그 분위기 하에서 상온으로 냉각하였다. 상온에서 5% NH₃/Ar을 50 cm³·min⁻¹로 흘려주면서 1시간 동안 암모니아를 흡착시킨 후 50 cm³·min⁻¹의 헬륨을 흘려주면서 1시간 동안 물리흡착된 암모니아를 제거하였다. 상온에서 600 °C까지 10 °C·min⁻¹으로 승온하여 탈착되는 암모니아를 QMS로 관찰하였다. 이때 *m/z*=16 (·NH₂), 17 (·NH₃), 그리고 18 (·H₂O)의 QMS 신호를 검출하였다.

1-부텐의 흡착·탈착에 따른 촉매 표면의 거동을 알아보기 위해 NH₃-TPD에서 사용하였던 동일한 QMS를 사용하여 1-C₄H₈-TPD를 수행하였다. 헬륨분위기 하에서 0.1 g의 촉매를 5 °C·min⁻¹으로 상온에서 200 °C까지 온도를 올린 후 200 °C에서 1시간 동안 전처리하고 상온으로 냉각하였다. 상온에서 1-부텐 가스를 20 cm³·min⁻¹로 흘려주면서 1시간 동안 부텐을 흡착시킨 후 50 cm³·min⁻¹의 헬륨을 흘려주면서 1시간 동안 물리흡착된 부텐을 제거한 후, 상온에서 800 °C까지 10 °C·min⁻¹으로 승온하여 탈착물의 변화를 관찰하였다. 이때 *m/z*=18 (·H₂O), 44 (·CO₂), 54 (·C₄H₆) 그리고 56 (·C₄H₈)의 질량분석기 신호를 검출하였다.

2-3. 산화탈수소화반응(Oxidative Dehydrogenation, ODH)

n-부텐의 ODH는 내부 직경 25 mm인 인코넬(inconel) 재질의 고정층 반응기로 상압 하에서 실시하였다. 반응 전에 제조한 BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매 0.5 g을 반응기에 충전시키고 질소(50 cm³·min⁻¹) 분위기 하에서 5 °C·min⁻¹의 승온 속도로 500 °C까지 상승시키고, 2시간 동안 유지한 후 5 °C·min⁻¹의 냉각속도로 반응온도인 420 °C까지 냉각하였다. 반응조건으로는 1-부텐/공기/수분의 비를 1/3.75/5의 몰 비로 하여 총 유량 78 cm³·min⁻¹로 고정하였다. 이때 기체 유량속도(Gas Hourly Space velocity, GHSV)는 9,360 cm³·g cat.⁻¹·h⁻¹으로 계산되었다. 1-부텐과 산소는 유량 조절기 (Mass Flow Controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하여 반응 장치에 주입하였고, 수분은 미터링 펌프를 이용하여 지속적으로 주입하였다. 이때 수분이 충분히 기화될 수 있도록 예열대(2 m×1/8")로 통과시켜 수분을 주입하였다. 반응 가스는 FID(Al₂O₃/KCL 컬럼, 50 m×0.32 mm)와 TCD(Porapak 컬럼, 2 m×1/8") 검출기가 장착되어 있는 가스크로마토그래프(Varian, CP3800)로 분석하였다. 1-부텐 산화·탈수소화 반응의 주 반응생성물은 ODH에 의한 BD, 이성화 반응에 의한 *trans/cis*-2-부텐, 연소반응에 의한 이산화탄소와 일산화탄소이며, 일산화탄소는 무시할 만한 수준으로 검출되었다. 부반응 생성물로는, 크래킹에 의한 메탄, 에탄과 프로판이 검출되었다. 여기서, *trans/cis*-2-부텐은 C4 잔사유에 포함되어 있기 때문에 ODH의 반응물로 간주하여 계산하였다. *n*-부텐의 전환율은 반응된 *n*-부텐의 몰수를 공급된 *n*-부텐의 몰수로 나누어 계산하였다. BD의 선택도와 수율은 탄소수를 기준으로 질량분율로 계산하였고, BD의 수율은 *n*-부텐의 전환율과 BD의 선택도의 곱으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매의 물리적 특성

본 연구에서 사용한 BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매의 물리적 특성을

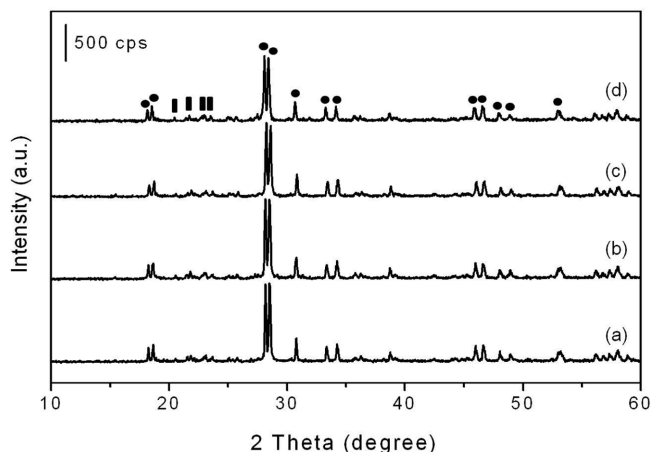


Fig. 1. Powder XRD patterns of BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x oxide catalyst prepared with various synthesis methods. (●) Bi₂Mo₂Fe₁O₁₂, and (■) Fe₂(MoO₄)₃. All samples were calcined at 550 °C for 2 h under air flow, (a) BiFeMoP-AT (b) BiFeMoP-CP, (c) BiFeMoP-HT, and (d) BiFeMoP-ST.

알아보기 위해 X-선 회절분석, 질소 흡·탈착분석을 수행하였다. BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매의 XRD분석 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 제조한 촉매의 각 상들은 JCPDS를 사용하여 상들을 구분하였다. BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매는 모두 Bi₂Mo₂Fe₁O₁₂와 Fe₂(MoO₄)₃의 두 가지 상이 주로 관찰되었다[12]. 다성분계 비스무스-몰리브데이트 촉매계에서 활성물질인 비스무스-몰리브데이트는 촉매의 표면에 위치하며, 2+ 또는 3+의 금속 몰리브데이트는 촉매의 벌크에 위치한다고 보고되었다[13]. 촉매의 벌크에 위치하는 금속 몰리브데이트는 다성분계 산화물 촉매의 지지체로서의 역할뿐만 아니라 촉매 표면에 위치한 비스무스-몰리브데이트로 활성산소를 이동시키는 역할을 하며, 이는 다성분계 촉매상에서 산소의 이동성을 증진시키는 역할을 한다고 보고되었다[14]. 반응에 있어 향상된 활성산소의 이동성은 촉매의 반응활성을 증진시키는 역할을 한다.

BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매의 각 상들은 촉매의 제조방법에 따라 다른 활성 반응 정도를 나타낸다. 이는 다양한 합성방법으로 준비된 BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매에 따라서 촉매 표면으로 활성산소의 이동성이 다름을 의미한다. 따라서 다양한 합성방법으로 준비된 BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매는 다른 산소이동 거동을 보이며, 이는 ODH에서 다른 촉매 활성을 나타낸다고 유추할 수 있다[15].

본 연구에서 사용한 BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매의 비표면적과 총 기공부피를 Table 1에 정리하였다. BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매의 비표면적 및 기공 부피는 1.7~3.7 m²·g⁻¹, 0.002~0.08 cm³·g⁻¹의 값으로 매우 작은 값을 나타내었다. 금속 및 비금속으로 구성된 촉매의 구성성분을 몰 비로 계산하여 Table 1에 나타내었다. 촉매의 금속 및 비금속(Fe, Mo, 그리고 P)을 Bi기준으로 계산하였다. ICP-AAS 분석을 통하여 구한 모든 촉매 구성성분의 몰 비는 합성 시 첨가한 명목상 양과 잘 일치하였으며, XRD와 ICP-AAS 분석을 통해 BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x 산화물 촉매가 잘 형성되었음을 확인하였다.

3-2. *n*-부텐의 ODH

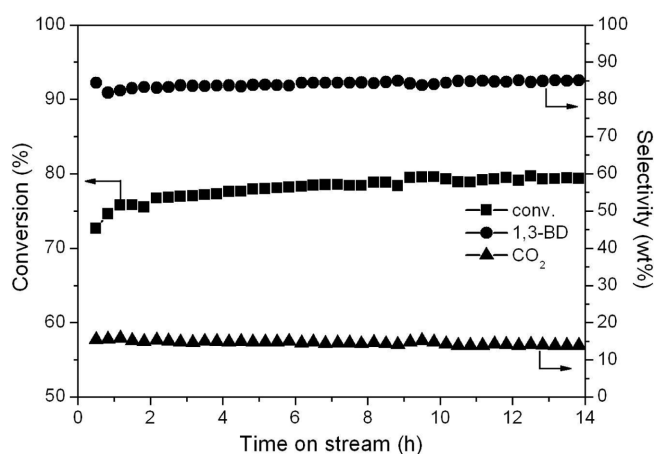
다양한 합성방법으로 제조된 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매 상에서의 *n*-부텐의 ODH를 420 °C의 등온에서 수행하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 촉매는 제조한 방법에 따라 활성

Table 1. Physicochemical properties of BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} catalysts prepared with various synthesis methods^a

Catalyst	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	Molar ratios ^b			
			Bi	Fe	Mo	P
BiFeMoP-AT	1.7	0.002	1.00	0.64	1.03	0.11
BiFeMoP-CP	3.7	0.008	1.00	0.64	1.02	0.11
BiFeMoP-HT	2.2	0.002	1.00	0.64	1.02	0.11
BiFeMoP-ST	2.3	0.002	1.00	0.64	1.04	0.12

^aAll catalysts were calcined at 550 °C for 2 h in air flow.^bThe catalyst composition was determined from ICP-AAS.**Table 2. Catalytic performance of BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} catalysts prepared with various synthesis methods^a**

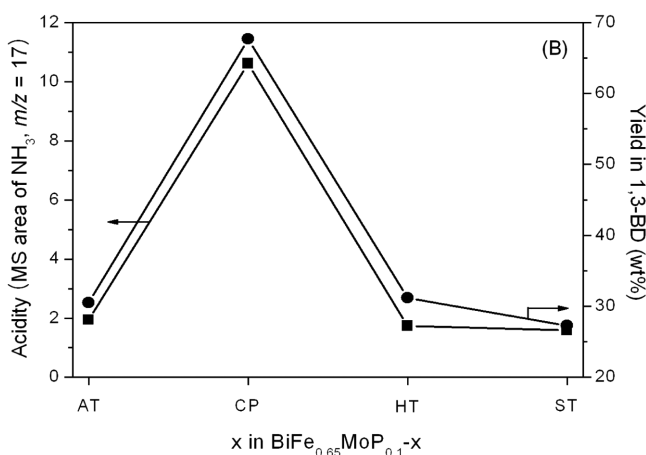
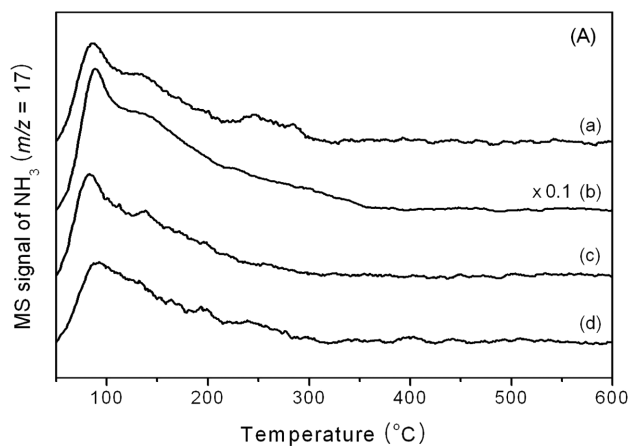
Catalyst	Conv. ^b (%)	Selectivity (wt%)		Yield (wt%)	
		1,3-BD	CO ₂	1,3-BD	CO ₂
BiFeMoP-AT	33.0	92.4	6.7	30.5	2.2
BiFeMoP-CP	79.5	85.1	13.8	67.7	11.0
BiFeMoP-HT	34.1	91.5	7.4	31.2	2.5
BiFeMoP-ST	29.5	92.4	6.7	27.3	2.0

^aAll catalysts were calcined at 550 °C for 2 h under air flow.^bThe conversion and selectivity were obtained after 14 h ODH on stream.Reaction conditions: 1-butene:air:steam = 1:3.75:5, reaction temperature = 420 °C, total flow rate = 78 cm³·min⁻¹, catalyst quantity = 0.5 g.**Fig. 2. Catalytic performance of BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-CP oxide catalyst as a function of time on stream.**

변화가 관찰되었으며 BiFeMoP-CP > BiFeMoP-HT ≅ BiFeMoP-AT > BiFeMoP-ST의 순으로 반응 활성이 증가함을 확인하였다. BiFeMoP-CP, BiFeMoP-HT, BiFeMoP-AT, 그리고 BiFeMoP-ST 촉매 상에서 수행한 *n*-부텐의 전환율은 반응 시간 14시간 후 기준으로 각각 79.5, 34.1, 33.0, 그리고 29.5%로, 공침법으로 제조한 BiFeMoP-CP 산화물 촉매가 가장 좋은 활성을 나타냈다. BD에 대한 선택도는 BiFeMoP-AT ≅ BiFeMoP-ST > BiFeMoP-HT > BiFeMoP-CP의 순으로 나타났다, 각각 92.4, 92.4, 91.5 그리고 85.1%의 값을 보여주었다. 또한 주어진 반응 조건에서 14시간 동안 촉매의 비활성은 관찰되지 않았다. 특히, BiFeMoP-CP 촉매의 경우, 반응 시간이 경과함에 따라 *n*-부텐의 전환율이 미량이나마 조금씩 증가하였다. 반응 시간이 경과함에 따라 BD 선택도는 증가하였고 상대적으로 CO₂의 선택도는 감소하는 경향을 볼 수 있었다(Fig. 2).

3.3. BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매의 산성특성 및 1-부텐의 흡탈착 특성

BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매의 산성특성 알아보기 위해 NH₃-

**Fig. 3. NH₃-TPD profiles of (A) BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} oxide catalysts prepared with different synthesis method and (B) correlation curve between MS signal area of NH₃ peak and yield for 1,3-BD; (a) BiFeMoP-AT (b) BiFeMoP-CP, (c) BiFeMoP-HT, and (d) BiFeMoP-ST.**

TPD를 수행하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 촉매는 50~350 °C의 온도 범위에서 넓은 암모니아 탈착 피크가 관찰된다.

그러나 다양한 합성방법으로 제조한 촉매의 산의 세기(피크의 온도)는 뚜렷한 차이 없이 비슷하게 관찰되었다. QMS에서 검출한 암모니아 피크의 면적을 적분하여 구한 총 산량은 합성방법에 따라 차이를 보였으며, 공침법으로 제조한 BiFeMoP-CP 산화물 촉매가 가장 많은 산량을 나타내었다(Fig. 3(A)). 이 결과는 촉매의 반응활성과 밀접하게 관련시킬 수 있었다. 촉매의 산량과 1,3-부타디엔 사이의 상관관계 그래프를 Fig. 3(B)에 나타내었다. BD 수율이 가장 높은 BiFeMoP-CP 산화물 촉매의 산량이 가장 크게 관찰되며 BiFeMoP-CP 산화물 촉매를 기준으로 화산형 형태의 곡선 형태를 나타내었다. 그러므로 다양한 합성방법으로 준비된 BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매 상에서 BD 생산을 위한 ODH에서 촉매의 산성특성과 밀접하게 연관되어 있음을 알 수 있었다. 종래의 많은 문헌에서도 촉매의 활성과 선택도는 촉매의 산-염기 특성과 밀접하게 관계되어 있다고 보고되었다 [9,16]. 앞서 언급한 MvK 메카니즘에서 알파-수소의 탈착에 의한 부텐의 활성화는 선택적 산화반응에서 유효속단계로 알려져 있다[17]. 부텐의 ODH 반응에서 반응물인 부텐과 생성물인 부타디엔은 염기성 특성을 나타내기 때문에, 산화 탈수소화반응 촉매는 적절한 산 특성을 가지고 있어야 부텐의 활성화 및 탈착이 원활하게 이루어질 수 있다. Ai[16]는 염기성 특성을 가지고 있는 Fe₂O₃ 촉매에 K₂O를 증진제로 첨가한 촉매는 촉매의 활성 및 선택도가 감소하였고, 산 특성을 가지고 있는 P₂O₅를 첨가하면 촉매의 활성이 증가한다고 보고하였다. 미량의 P₂O₅를 증진제로 첨가하면 촉매의 산 특성이 증가하여 촉매의 활성이 증가하나, 과량의 P₂O₅가 첨가하면 오히려 촉매의 산 특성이 감소하여 촉매의 활성이 감소하였다. Fe₂O₃-P₂O₅ 촉매 계에서 적절한 P₂O₅의 함량은 1~2 at.%라고 보고하였다. 이 결과로부터, 촉매의 산-염기 특성이 촉매의 활성 및 선택도에 매우 중요한 인자임을 알 수 있다. 따라서 다양한 방법으로 제조한 촉매의 활성차이는 촉매의 산 특성에 따른 부텐의 활성화 정도의 차이에 기인한다고 볼 수 있다.

촉매의 산소이동성과 부텐의 흡-탈착 거동은 MvK 메카니즘을 따르는 부텐의 ODH에서 촉매의 활성을 결정짓는 중요 인자라고 알려져 있다[8,13,18]. BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매의 격자산소와 부텐의 반응을 통해 생성되는 BD의 탈착특성을 알아보기 위하여 1-부텐-TPD를 수행하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Veniaminov[19]는 Fe-

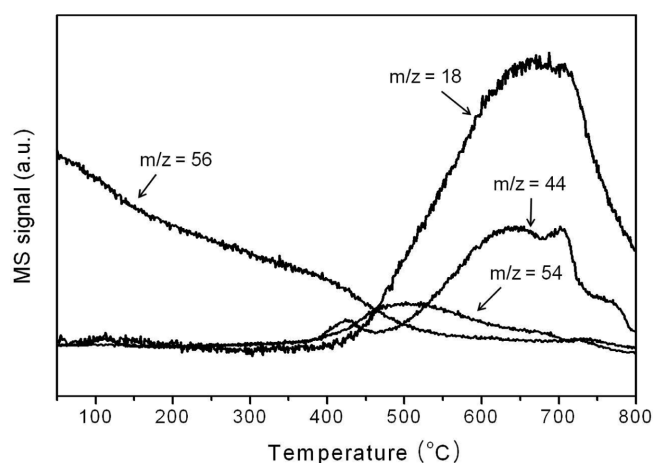


Fig. 4. MS profiles for $m/z = 18(\text{H}_2\text{O})$, $44(\text{CO}_2)$, $54(\text{C}_4\text{H}_6)$ and $56(\text{C}_4\text{H}_8)$ recorded during 1-butene-TPD analysis of BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-CP oxide catalyst.

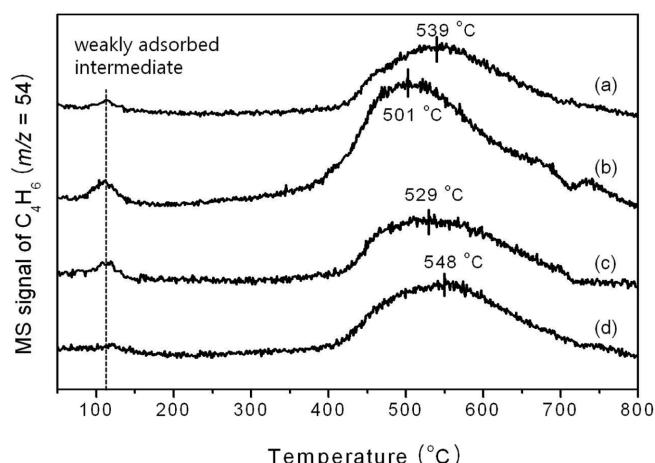


Fig. 5. MS current for $m/z = 54(\text{C}_4\text{H}_6)$ recorded during 1-butene TPD experiments of BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} oxide catalyst with different synthesis method, (a) BiFeMoP-AT (b) BiFeMoP-CP, (c) BiFeMoP-HT, and (d) BiFeMoP-ST.

Sb 촉매상에서 1-부텐 및 BD의 승온탈착 실험에서 흡착된 종은 약하게 또는 강하게 결합된 중간체로 구분될 수 있다고 보고하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 준비된 모든 촉매는 몇 개의 탈착피크가 관찰되었다. 이는 흡착된 1-부텐과 촉매 표면 또는 격자산소와 다양한 상호작용이 존재함을 의미한다. 흡착된 1-부텐은 승온됨에 따라 서서히 감소하며, 450~500 °C에서 급격하게 감소하고, 500 °C 이상에서는 일정해짐을 알 수 있었다. 흡착된 1-부텐은 촉매 표면 또는 격자 산소와의 반응으로 BD($m/z = 54$, C_4H_6), 이산화탄소(44 , CO_2), 물(18 , H_2O)로 검출된다. QMS의 BD 신호는 촉매의 선택적인 격자산소(selective lattice oxygen)와 흡착된 1-부텐과의 반응 생성물로 볼 수 있다. 또한 430 °C 이상의 온도에서 탈착되는 이산화탄소와 물은 흡착된 1-부텐과 촉매의 비선택적인 격자산소(non-selective lattice oxygen)의 완전산화반응에 기인한 생성물이다[20].

다양한 합성방법으로 준비된 BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매의 1-부텐 흡착 후 촉매 표면 반응 생성물인 부타디엔 탈착거동을 Fig. 5에 나타내었다. BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매는 200 °C 이하에서 약하게 흡착된 중간체와 200 °C 이상의 온도에서 강하게 흡착된 중간체의 의한 피크가 관찰되었다. 약하게 흡착된 중간체의 피크온도는 합성 방법과 무관하게 일정하게 관찰되며, 이는 약하게 흡착된 중간체의 탈착세기는 합성방법에 영향을 받지 않음을 의미한다[12]. 그러나 약하게 흡착된 중간체의 양은 BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매의 합성 방법에 많은 영향을 받는다. 200 °C 이하의 온도에서 생성되는 피크를 적분하여 구한 약하게 흡착된 중간체의 양은 BiFeMoP-CP 산화물 촉매상에서 가장 크게 관찰됨을 확인하였다. 또한, 강하게 흡착된 중간체의 탈착 온도는 합성방법에 따라 다른 거동을 나타냈으며, BiFeMoP-CP 산화물 촉매상에서 501 °C로 가장 낮은 온도에서 탈착이 이루어졌다. BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매의 촉매 활성은 약하게 흡착된 중간체의 양과 유사한 거동을 나타냈고, 강하게 흡착된 중간체의 탈착온도와 매우 밀접하게 관련되어 있다. 그러므로 다양한 합성 방법으로 준비된 BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매의 촉매 활성은 촉매 흡착점의 양과 흡착된 중간체들의 탈착용이성에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

공침법, 시트르산법, 수열합성법, 주형법 등 다양한 합성방법으로 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매를 제조하고 *n*-부텐의 산화탈수소화 반응을 수행하였다. XRD 분석 결과, 제조된 모든 촉매는 $\text{Bi}_3\text{Mo}_2\text{Fe}_1\text{O}_{12}$ 와 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 상이 주된 상으로 관찰되었고, ICP-AAS 분석을 통해 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매가 잘 형성되었음을 확인하였다. 제조한 촉매 중, 공침법으로 제조한 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매의 활성이 가장 높게 나타났으며, 반응 14시간 기준으로 79.5%의 1-부텐의 전환율과 67.7%의 1,3-부타디엔 수율을 나타내었다. NH_3 -TPD 결과 공침법으로 제조한 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매상에서 암모니아의 탈착피크가 가장 크게 관찰되었으며, 암모니아 탈착 양은 촉매 활성과 같은 경향을 보였다. 또한 1- C_4H_8 -TPD 결과, 공침법으로 제조한 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매에서 약하게 흡착된 중간체의 탈착양이 가장 크게 관찰되었고, 강하게 흡착된 중간체는 가장 낮은 온도에서 탈착되었다. 본 연구의 다양한 합성방법으로 준비된 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매 상에서의 반응활성은 NH_3 -TPD의 산량과 1- C_4H_8 -TPD의 약하게 흡착된 중간체의 탈착량 및 강하게 흡착된 중간체의 탈착경향과 잘 일치하였다.

감 사

이 연구는 산업통상자원부 지원의 산업융합원천기술개발사업 과제(2014-10042591)와 2014학년도 충북대학교 연구년제 지원에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

References

- White, W. C., "Butadiene Production Process Overview," *Chem. Biol. Interact.*, **166**, 10-14(2007).
- Bhasin, M. M., McCain, J. H., Vora, B. V., Imai, T. and Pujadó, P. R., "Dehydrogenation and Oxidehydrogenation of Paraffins to Olefins," *Appl. Catal. A: Gen.*, **221**, 397-419(2001).
- Lee, H. W., Jung, J. C., Klim, H. S., Chung, Y. M., Jim, T. J., Lee, S. J., Oh, S.-H., Kim, Y. S. and Song, I. K., "Effect of $\text{CsxH}_3\text{-xPW12O}_{40}$ Addition on the Catalytic Performance of ZnFe_2O_4 in the Oxidative Dehydrogenation of *n*-butene to 1,3-butadiene," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(4), 994-998(2009).
- Soares, A. P. V., Dimitrov, L. D., Oliveira, M. C.-R. A., Hilaire, L., Portela, M. F. and Grasselli, R. K., "Synergy Effects Between β and γ Phases of Bismuth Molybdates in the Selective Catalytic Oxidation of 1-butene," *Appl. Catal. A: Gen.*, **253**, 191-200(2003).
- Park, J.-H., Noh, H. R., Park, J. W., Row, K. H., Jung, K. D. and Shin, C.-H., "Effect of Iron Content on Bismuth Molybdate for the Oxidative Dehydrogenation of *n*-butenes to 1,3-butadiene," *Appl. Catal. A: Gen.*, **431-432**, 137-143(2012).
- Jung, J. C., Lee, H. W. and Song, I. K., "Effect of Preparation Method of $\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ on the Catalytic Performance in the Oxidative Dehydrogenation of *n*-Butene to 1,3-Butadiene-Comparison Between Co-Precipitation Method and Citric Acid-Derived Sol-Gel Method," *Catal. Lett.*, **128**, 243-247(2009).
- Park, T.-J., "Oxidative Dehydrogenation of Butenes over Zinc Ferrite Catalysts," Ph.D. Thesis, Rice University, Texas(1987).
- Weng, L.-T. and Delmon, B., "Phase Cooperation and Remote Control Effects in Selective Oxidation Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **81**, 141-213(1992).
- Lee, H. W., Jung, J. C., Kim, H. S., Chung, Y.-M., Kim, T. J., Lee, S. J., Oh, S.-H., Kim, Y. S. and Song, I. K., "Effect of pH in the Preparation of ZnFe_2O_4 for Oxidative Dehydrogenation of *n*-butene to 1,3-butadiene: Correlation Between Catalytic Performance and Surface Acidity of ZnFe_2O_4 ," *Catal. Commun.*, **9**, 1137-1142(2008).
- Marcu, I.-C., Sandulescu, I. and Millet, J.-M. M., "Effects of the Method of Preparing Titanium Pyrophosphate Catalyst on the Structure and Catalytic Activity in Oxidative Dehydrogenation of *n*-butane," *J. Mol. Catal. A*, **203**, 241-250(2003).
- Jung, J. C., Kim, H. S., Choi, A. S., Chung, Y.-M., Kim, T. J., Lee, S. J., Oh, S.-H. and Song, I. K., "Effect of pH in the Preparation of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ for Oxidative Dehydrogenation of *n*-butene to 1,3-butadiene: Correlation Between Catalytic Performance and Oxygen Mobility of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$," *Catal. Commun.*, **8**, 625-628(2007).
- Park, J.-H., Noh, H. R., Park, J. W., Row, K. H., Jung, K. D. and Shin, C.-H., "Oxidative Dehydrogenation of *n*-butenes to 1,3-butadiene over $\text{BiMoFe}_{0.65}\text{Px}$ Catalysts: Effect of Phosphorous Contents," *Res. Chem. Inter.*, **37**, 1125-1134(2011).
- Moro-Oka, Y. and Ueda, W., "Multicomponent Bismuth Molybdate Catalyst: A Highly Functionalized Catalyst System for the Selective Oxidation of Olefin," *Adv. Catal.*, **40**, 233-273(1994).
- He, D.-H., Ueda, W. and Moro-Oka, Y., "Promotion Effect of Molybdate Support on $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Catalyst in the Selective Oxidation of Propylene," *Catal. Lett.*, **12**, 35-44(1992).
- Jung, J. C., Lee, H. W., Kim, H. S., Chung, Y.-M., Kim, T. J., Lee, S. J., Oh, S.-H. and Song, I. K., "Effect of pH in the Preparation of $\text{Ni}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ for Oxidative Dehydrogenation of *n*-butene to 1,3-butadiene: Correlation Between Catalytic Performance and Oxygen Mobility of $\text{Ni}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$," *Catal. Commun.*, **9**, 943-949(2008).
- Ai, M., "The Relationship Between the Oxidation Activity and the Acid-base Properties of Fe_2O_3 -based Mixed Oxides: II. The $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ Systems," *J. Catal.*, **60**, 306-315(1979).
- Kung, H. H. and Kung, M. C., "Selective Oxidative Dehydrogenation of Butenes on Ferrite Catalysts," *Adv. Catal.*, **33**, 159-198(1985).
- Park, J.-H. and Shin, C.-H., "Oxidative Dehydrogenation of Butenes to Butadiene over Bi-Fe-Me (Me = Ni, Co, Zn, Mn and Cu)-Mo Oxide Catalysts," *J. Ind. Eng. Chem.*, DOI No.: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec/2014.03.037>.
- Veniaminov, S. A. and Barannik, G. B., "Intermediates in the Interaction of 1-butene and Butadiene with An Iron-antimony Oxide Catalyst," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **13**, 413-418(1980).
- Golunski, S. E. and Walker, A. P., "Mechanism of Low-Temperature Oxidehydrogenation of 1-Butene to 1,3-Butadiene over a Novel Pd-Fe-O Catalyst," *J. Catal.*, **204**, 209-218(2001).