

BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 촉매 상에서 1-부텐의 산화탈수소화 반응 : 인 전구체의 영향

박정현* · 윤현기**† · 신재호*†

*충북대학교 화학공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1
**충북대학교 산학협력단
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1

(2015년 7월 7일 접수, 2015년 8월 26일 수정본 접수, 2015년 10월 7일 채택)

Oxidative Dehydrogenation of 1-butene over BiFe_{0.65}MoP_{0.1} Catalyst: Effect of Phosphorous Precursors

Jung-Hyun Park*, Hyun Ki Youn**,† and Chae-Ho Shin*,†

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungdaero 1, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

**Industry-University Cooperation Foundation, Chungbuk National University, Chungdaero 1, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

(Received 7 July 2015; Received in revised form 26 August 2015; accepted 7 October 2015)

요 약

1-부텐의 산화탈수소화에서 다양한 인 전구체가 촉매의 반응활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매를 모델 촉매로 선정하여 인산수소암모늄, 인산수소이암모늄, 인산, 트리에틸인산, 오산화인 등의 인 전구체를 사용하여 촉매를 제조하고 산화탈수소화 반응을 수행하였다. 제조한 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보기 위하여 X-선 회절분석(XRD), 질소 흡착·탈착분석(N₂ sorption), 원소분석(ICP), 전자주사현미경(SEM), 승온재산화분석(TPRO) 등의 특성분석을 수행하였다. 제조한 촉매의 물리적 특성은 인 전구체에 따른 큰 차이는 관찰되지 않았지만 산화탈수소화 반응에서 촉매의 활성은 사용된 인 전구체의 특성에 따라 다르게 관찰되었다. 인산을 전구체로 사용하여 제조한 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매가 사용된 촉매 중에서 가장 우수한 활성을 나타내었으며, 14시간 동안의 산화탈수소화 반응 기준으로 *n*-부텐의 전환율은 79.5%, 1,3-부타디엔 수율은 67.7%의 수치를 보였다. 인 전구체의 양이온의 특성에 따라 촉매의 격자 구조가 영향을 받는 것으로 추측되며, 이러한 격자 구조의 차이는 촉매의 재산화 능력에 영향을 주는 것으로 사료된다. 환원 처리된 촉매의 승온재산화 실험으로부터 촉매의 반응활성은 촉매의 재산화 능력과 밀접하게 관련이 있었으며, 인산을 전구체로 사용하여 제조한 산화물 촉매가 다른 인 전구체와 비교하여 가장 좋은 재산화 능력을 나타내었다.

Abstract – The influence of phosphorous precursors, NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, H₃PO₄, (C₂H₅)₃PO₄, and P₂O₅, on the catalytic performance of the BiFe_{0.65}MoP_{0.1} catalysts in the oxidative dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadiene was studied. The catalysts were characterized by XRD, N₂-sorption, ICP, SEM and TPRO analyses. It was not observed big difference on the physical properties of catalysts in accordance with used different phosphorous precursors, however, the catalytic performance was largely depended on the nature of the phosphorous precursors. Of various precursors, the BiFe_{0.65}MoP_{0.1} oxide catalyst, which was prepared from a phosphoric acid precursor, showed the best catalytic performance. Conversion and yield to butadiene of the catalyst showed 79.5% and 67.7%, respectively, after 14 h on stream. The cation of phosphorous precursors was speculated to affect the lattice structure of the catalysts during catalyst preparation and this difference was influenced on the re-oxidation ability of the catalysts. Based on the results of TPRO, it was proposed that the catalytic performance could be correlated with re-oxidation ability of the catalysts.

Key words: Oxidative Dehydrogenation, Phosphorous Precursors, 1,3-Butadiene, BiFe_{0.65}MoP_{0.1} Oxide Catalyst, Temperature Programmed re-Oxidation

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hkyoun@chungbuk.ac.kr, 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.

1. 서 론

1,3-부타디엔(1,3-butadiene, 부타디엔)은 SBR (Styrene Butadiene Rubber), BR (Butadiene Rubber)와 ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) 등의 화학제품을 생산하기 위한 중요한 기초유분 중 하나이며, 석유화학 시장에서 부타디엔의 수요는 계속 증가하고 있다[1]. 부타디엔 공급의 95% 이상이 납사분해의 에틸렌 추출공정의 부산물로 공급이 되며, 이는 증가하는 시장의 수요를 충족시키기 어렵다. 따라서 부타디엔을 효율적으로 생각하기 위한 방법들이 연구되었으며, 그 중, *n*-부탄 또는 *n*-부텐의 산화탈수소반응(Oxidative dehydrogenation, ODH)으로 부타디엔을 효율적으로 생산할 수 있다. ODH는 직접 탈수소화 공정과 비교할 때, 열역학적으로 안정하며 에너지 및 비용 절감을 할 수 있는 장점을 가지고 있다[2].

ODH에 사용되는 촉매로는 페라이트계, 비스무스-몰리브데이트, 마나듐-안티모니 계열, 인산 계열, 그리고 다성분계 복합 산화물이 많이 사용되었다[3-6]. ZnFe₂O₄과 MgFe₂O₄ 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 매우 어렵다. 현재까지, ODH에 있어 반응기구는 마스-반 크레블린 반응기구(Mars and Van Krevelen mechanism, MvK)가 가장 일반적으로 해석되고 있다. MvK 기구를 따르면 알켄의 선택적인 산화는 주요 세 가지 단계에 의해서 반응이 진행된다. (i) 알켄의 흡착과 알켄으로부터 α-수소의 탈착으로 인한 알릴 종의 형성, (ii) 활성화된 알릴 종과 촉매의 산소와의 반응, 그리고 (iii) 공급된 가스 상 산소로 환원된 촉매의 재산화 과정으로 이루어진다[8].

반응활성 뿐만 아니라 촉매의 수명은 상업적 촉매선정에 있어 매우 중요한 인자이다. 산화물 촉매에 인을 첨가하면 촉매의 수명을 증가한다고 보고되었다[9,10]. 또한, 인을 증진제로 사용하여 제조한 촉매는 촉매의 수명뿐만 아니라 촉매의 물리적 강도를 향상시킨다고 보고되었다[10]. Takita 등[11]은 혼합산화물 촉매에 인을 첨가하게 되면 촉매와 첨가된 인의 강한 결합으로 격자산소를 안정화시켜 촉매의 수명이 증가한다고 보고하였다.

이전에 보고된 결과에 따르면, BiFe_{0.65}Mo 근간 다성분계 산화물 촉매에 인을 첨가하게 되면 반응성이 증대되는 경우에서 최적 인산의 함량이 0.1인 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매가 *n*-부텐의 산화탈수소화 반응에서 가장 우수한 활성을 나타내었다[12]. 촉매의 합성방법, 소성온도, 침전제, 전구체 등은 촉매의 물리화학적 특성 및 반응성에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다[13]. 이에 본 연구에서는 우리의 이전 연구에서 인의 함량을 달리하여 촉매를 제조하고 *n*-부텐의 산화탈수소화 반응에 적용하여 높은 활성과 안정성을 나타낸 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매를 모델 촉매로 선정하여 인 전구체가 반응활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다양한 인 전구체를 사용하여 촉매를 제조하고, *n*-부텐의 ODH를 수행하여 인의 전구체가 반응활성에 미치는

영향을 조사하였다. 제조한 촉매의 물리화학적 특성을 알아보고, 사용된 인 전구체의 특성이 반응성에 미치는 영향을 조사하기 위해 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD), 질소 흡·탈착 분석(N₂ sorption analysis), 전자주사현미경 분석(Scanning Electron Microscopy, SEM), 적외선분광법(Fourier Transform Infrared Analysis, FT-IR), 승온재산화 분석(Temperature Programmed Re-Oxidation, TPRO) 등의 특성분석을 수행하였다.

2. 실 험

2-1. 촉매 제조

본 연구에서 사용된 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매의 제조는 질산비스무스오수화물(Bi(NO₃)₃·5H₂O, 98%, Samchun), 질산세이철구수화물(Fe(NO₃)₃·9H₂O, 98.5%, Samchun), 몰리브덴산 암모늄 사수화물((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, 99%, Samchun), 인산수소암모늄(Ammonium dihydrogenphosphate, 이하 ADHP, NH₄H₂PO₄, 99%, Junsei), 인산수소이암모늄(Diammonium hydrogenphosphate, 이하 DAHP, (NH₄)₂HPO₄, 99%, Junsei), 인산(Phosphoric acid, 이하 PA, H₃PO₄, 85% Samchun), 인산트리에틸(Triethylethyl phosphate, 이하 TEPP, (C₂H₅)₃PO₄, Sigma, 99.8%), 오산화인(Phosphoric pentoxide, 이하 PP, P₂O₅, Kanto, 98%)과 암모니아용액(NH₄OH, 28-30 vol.%, Samchun)을 전구물질로 사용하였고, 촉매제조방법은 다음과 같다. 비스무스:철 = 1:0.65의 몰 비로 계산된 양의 질산비스무스와 질산세이철구수화물을 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 3시간동안 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. 제조한 촉매는 사용된 인 전구체에 따라 BiFeMoP-x로 표시하였고, 이때 x는 제조에 사용된 인 전구체를 의미한다.

2-2. 촉매 특성분석

제조한 촉매의 결정성을 살펴보기 위해 Siemens D-5005기기를 사용하여 XRD 분석을 수행하였다. 이 때 사용한 전압과 전류는 30 mA, 50 kV이고, 0.12°·min⁻¹의 주사 속도, 2θ=10~60°의 범위에서 측정하였다. 촉매의 비표면적 및 총 기공부피는 -196 °C의 액체질소 온도 하에서 Micromeritics사의 ASAP 2020를 사용하여 질소흡착법으로 측정하였다. 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 P/P₀=0.05~0.2 범위 내에서 측정된 값으로 구하였고, 총 기공부피는 P/P₀=0.995에서의 흡착량으로 계산하였다. 촉매의 구성비는 Thermo Jarrell Ash사의 Polyscan 61E기기를 사용하여 ICP 원소 분석법으로 측정하였다. 촉매의 구성 원소에 따른 결합을 알아보기 위해 Bruker optic IFS 66/S FT-IR기기를 사용하여 측정하였다. 또한, 촉매의 형태를 Carl Zeiss사의 SEM LEO-1530기기를 사용하여 관찰하였다.

BiFe_{0.65}MoP_{0.1-x} 산화물 촉매의 재산화 특성을 알아보기 위해 질량분석기(Quadruple Mass Spectrometer, Pfeiffer, QMS 200)를 사용

하여 TPRO 실험을 수행하였다. U-자형 반응기에 0.1 g의 촉매를 충전하고 수소 흐름 하에서 승온 속도 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 로 상온에서 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 올린 후 같은 온도에서 1시간 동안 환원시켰다. 환원 후, 같은 온도에서 헬륨으로 가스를 바꾼 후, 흡착된 수소를 제거하기 위하여 1시간동안 처리하였고, 그 분위기 하에서 상온으로 냉각하였다. 상온에서 $5\% \text{O}_2/\text{N}_2$ 를 $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 로 흘려주면서 상온에서 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 로 승온하여 소모되는 산소의 양을 QMS로 관찰하였다. 이때 $m/z=16(\cdot\text{O})$, 그리고 $32(\cdot\text{O}_2)$ 의 QMS 신호를 검출하였다.

2-3. 산화탈수소화반응(Oxidative dehydrogenation, ODH)

1-부텐의 ODH 반응은 내부 직경 25 mm인 인코넬(inconel) 재질의 고정층 반응기로 상압 하에서 실시하였다. 반응 전에 제조한 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$ 산화물 촉매 0.5 g을 반응기에 충전시키고 질소($50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) 분위기 하에서 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 승온 속도로 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시키고, 2시간 동안 유지한 후 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 냉각속도로 반응온도인 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각하였다. 반응조건으로는 1-부텐/공기/수분의 비를 1/3.75/5의 몰 비로 하여 총 유량 $78\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 로 고정하였다. 이때 기체 유량속도(Gas Hourly Space velocity, GHSV)는 $9,360\text{ cm}^3\cdot\text{g cat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 으로 계산되었다. 1-부텐과 산소는 유량 조절기(Mass Flow Controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하여 반응 장치에 주입하였고, 수분은 미터링펌프를 이용하여 지속적으로 주입하였다. 이때 수분이 충분히 기화될 수 있도록 예열대($2\text{ m}\times 1/8''$)로 통과시켜 수분을 주입하였다. 반응 가스는 FID($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCL}$ 컬럼, $50\text{ m}\times 0.32\text{ mm}$)와 TCD (Porapak 컬럼, $2\text{ m}\times 1/8''$) 검출기가 장착되어 있는 가스크로마토그래프(Varian, CP3800)로 분석하였다. 1-부텐 ODH 반응의 주 반응생성물은 탈수소화 반응에 의한 부타디엔, 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 ODH 반응의 반응물로 간주하여 계산하였다. *n*-부텐의 전환율은 반응된 *n*-부텐의 몰수를 공급된 *n*-부텐의 몰수로 나누어 계산하였다. 부타디엔의 선택도와 수율은 탄소수를 기준으로 질량분율로 계산하였고, 부타디엔의 수율은 *n*-부텐의 전환율과 부타디엔의 선택도의 곱으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

다양한 인 전구체를 사용하여 제조한 BiFeMoP-x 산화물 촉매의 결정성을 알아보기 위해, XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한 촉매는 사용된 인 전구체의 특성과

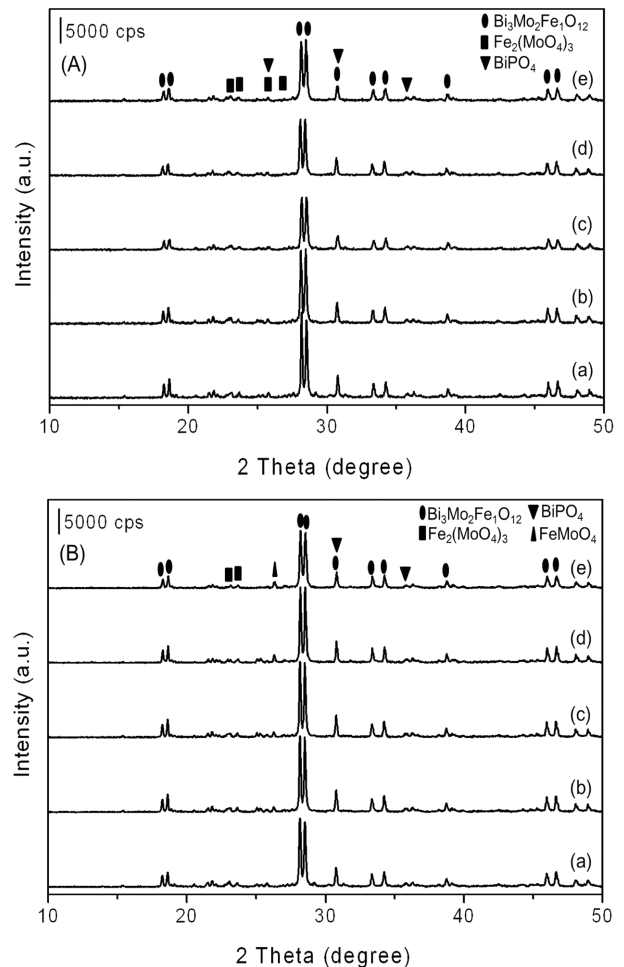


Fig. 1. XRD patterns of the $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$ oxide catalysts (A) before and (B) after 14 h ODH reaction: (a) $x=\text{ADHP}$, (b) DAHP, (c) PA, (d) PP, and (e) TEP.

관계없이 $\text{Bi}_3\text{Mo}_2\text{Fe}_1\text{O}_{12}$ 상이 주요 상으로 관찰되었고, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 와 저온 BiPO_4 상이 작은 상으로 관찰되었다. 주요 상인 $\text{Bi}_3\text{Mo}_2\text{Fe}_1\text{O}_{12}$ 는 ABO_4 의 쉘라이트(scheelite)구조의 B 자리의 Mo원소가 Fe의 첨가로 인한 동형치환에 의해 생성된다[14]. $\text{Bi}_3\text{Mo}_2\text{Fe}_1\text{O}_{12}$ 의 결정화도는 사용된 인 전구체에 따라 다르게 관찰되었으며, BiFeMoP-ADHP 산화물 촉매를 기준으로 100%의 결정화도를 갖는 것으로 가정하여 각 촉매의 상대적인 결정화도를 계산하였다. 계산된 결정화도는 다음의 순서로 감소하였다; $\text{BiFeMoP-ADHP} > \text{BiFeMoP-DAHP} > \text{BiFeMoP-TEP} > \text{BiFeMoP-PP} > \text{BiFeMoP-PA}$ (Table 1). 또한 반응

Table 1. Textural properties of the $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$ catalysts prepared with varying phosphorous precursors

P precursor in $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$ ^b	S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_{pore} ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$)	Crystallinity (%)	Composition (mol ratio) ^a			
				Bi	Fe	Mo	P
ADHP	3.1	0.002	100	1.00	0.65	1.08	0.11
DAHP	3.3	0.003	84	1.00	0.64	1.08	0.10
PA	3.7	0.008	63	1.00	0.64	1.07	0.11
PP	3.4	0.011	69	1.00	0.65	1.07	0.09
TEP	2.9	0.001	72	1.00	0.64	1.08	0.10

^aThe catalyst composition was determined from ICP analysis. These values were calculated as the molar ratio of each component as referencing Bi.

^bADHP: Ammonium dihydrogenphosphate, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; DAHP: Diammonium hydrogenphosphate, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; PA: Phosphoric acid, H_3PO_4 ; PP: Phosphoric pentoxide, P_2O_5 ; TEP: Triethylethyl phosphate, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$.

전, 후 촉매의 상변화를 관찰하기 위하여 14시간의 ODH 반응 후 촉매의 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 1(B)에 나타내었다. 반응 후 BiMoFeP-x 산화물 촉매의 XRD 분석 결과, 주요상은 반응 전 촉매의 상과 거의 일치하였다. 그러나 반응 전 작은 상으로 관찰되었던 Fe₂(MoO₄)₃의 상은 반응 후에 거의 사라지고, FeMoO₄의 새로운 상이 관찰되었다. 이는 Fe의 산화상태가 반응이 진행됨에 따라 반응물인 1-부텐에 의해 Fe³⁺의 산화상태에서 Fe²⁺의 상태로 환원되었음을 의미한다.

BiFeMoP-x 산화물 촉매의 비표면적 및 기공부피 그리고 구성원 소비를 Table 1에 나타내었다. 촉매의 구성원소비를 Bi를 기준으로 하여 각 물질의 물비를 구하였다. 촉매의 물비는 제조할 때 계산하여 첨가한 이론상의 수치와 거의 일치하였다. 원소분석 결과 BiFeMoP-x 산화물 촉매가 잘 형성되었다고 결론지을 수 있다. 촉매의 비표면적 및 기공부피는 2.9~3.7 m² g⁻¹ 그리고 0.001~0.011 cm³ g⁻¹의 범위에

서 측정되었으며, 사용된 인 전구체에 따른 큰 변화는 관찰되지 않았다.

BiFeMoP-x 산화물 촉매의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. FT-IR 분석 결과 사용된 금속 클러스터와 P-O 결합이 관찰되었다. 537 cm⁻¹과 1063 cm⁻¹ 파동 대는 사면체 구조인 (PO₄)³⁻의 P-O의 신축진동 또는 P=O의 휨 진동에 의해 관련된 피크이다[15]. 962 cm⁻¹ 파동 대는 P-O-P의 흡수 진동과 관련된 피크이고[16], ~1100 cm⁻¹ 영역대의 피크는 PO₂의 비대칭 신축진동에 관련된 피크이다[17]. 금속 클러스터의 경우, 950~700 cm⁻¹의 영역에서 Mo-O 관련된 피크가, 600~500 cm⁻¹의 범위에서 Bi-O와 Fe-O의 진동모드가 관찰되었다[18-20]. 다양한 인 전구체로 제조한 BiFeMoP-x 산화물 촉매의 형상은 사용된 인 전구체와 상관없이 뭉쳐진 형태로서 매우 큰 입자 형태를 보였다(Fig. 3). 위의 결과로부터 다양한 인 전구체를 사용하여 제조한 BiFeMoP-x 산화물 촉매는 사용된 인 전구체의 특성에 따른 물리적, 구조적 특성의 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았으며, 인과 결합하고 있는 각기 다른 양이온 또는 음이온은 촉매의 물리적 특성에는 영향을 미치지 않는다고 볼 수 있다.

Fig. 4와 Table 2에 각기 다른 인 전구체로 제조한 BiFeMoP-x 산화물 촉매 상에서 14시간 ODH 반응 후, 반응 활성에 대한 인 전구체의 영향을 인 전구체의 함수로 나타내었다. 모든 촉매에서 부타디엔과 이산화탄소가 주 생성물로 관찰되었고, 부텐의 분해산물인 CH₄, C₂H₆ 등의 생성물이 부산물로 미량 검출되었다. 또한 모든 촉매는 반응초기 유도기간을 지나 14시간의 반응의 진행 동안 촉매의 비활성화는 관찰되지 않았고 반응활성이 조금씩 증가하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 사용된 인 전구체의 특성에 따라 산화탈수소화 반응에서 BiFeMoP-x 산화물 촉매의 반응활성은 큰 차이를 나타내었다. 인산을 인의 전구체로 사용한 촉매가 가장 높은 부텐의 전환율을 나타내었고, 부텐의 전환율은 다음과 같은 순서로 감소하였다; BiFeMoP-PA > BiFeMoP-PP ≈ BiFeMoP-TEP > BiFeMoP-DAHP > BiFeMoP-ADHP. 부타디엔에 대한 선택도의 경우, BiFeMoP-ADHP 산화물 촉매가 다른 인 전구체로 제조된 촉매 중에서 가장 높은 부타디엔 선택도(89.8%)를 나타내었고, BiFeMoP-TEP 산화물 촉매가

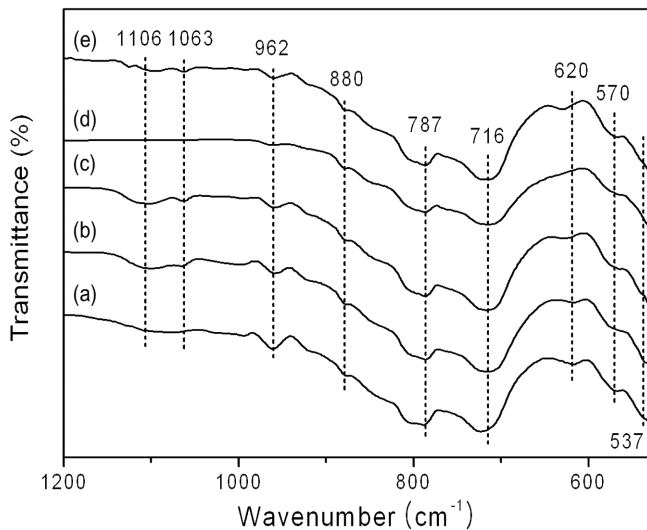


Fig. 2. FT-IR spectra of the BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x oxide catalysts: (a) x=ADHP, (b) DAHP, (c) PA, (d) PP, and (e) TEP.

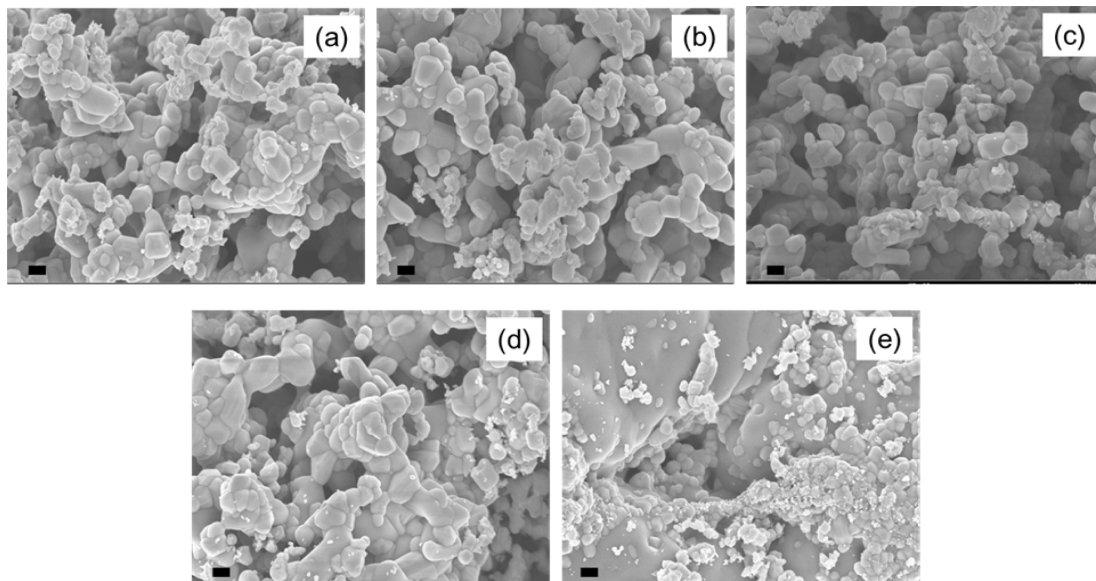


Fig. 3. SEM images of the BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-x oxide catalysts: (a) x=ADHP, (b) DAHP, (c) PA, (d) PP, and (e) TEP. All scale bars are 200 nm.

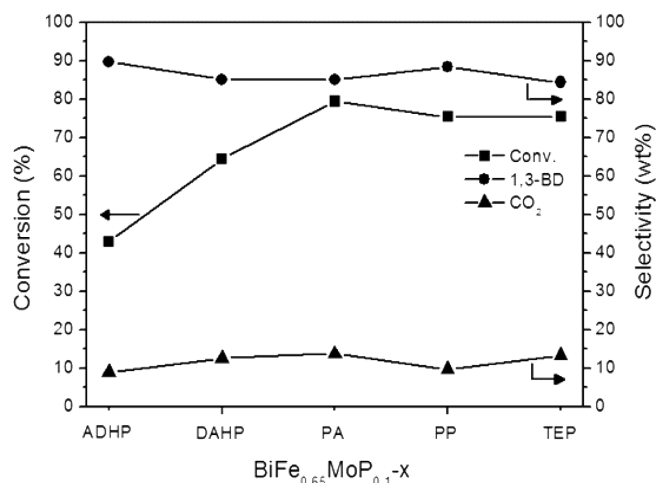


Fig. 4. Catalytic performance of the $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$ oxide catalyst in the ODH of n-butenes at 420 °C after a 14 h reaction on stream, plotted as a function of the phosphorous precursor. Reaction conditions: 0.5 g catalyst, $T=420$ °C, 1-butene/air/steam=1/3.75/5, and flow rate=78 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

Table 2. Catalytic performance for the ODH of 1-butene on the $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$ catalysts

P precursor in $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$	Conv. ^a (%)	Selectivity (wt%)		Yield (wt%)
		1,3-BD	CO ₂	
ADHP	43.0	89.8	9.0	38.6
DAHP	64.5	85.2	12.6	55.0
PA	79.5	85.1	13.7	67.7
PP	75.4	88.4	9.7	66.7
TEP	75.5	84.4	13.3	63.7

^aThe conversion and selectivity were obtained after an 14-h ODH reaction, Reaction conditions: 0.5 g catalyst, $T=420$ °C, 1-butene/air/steam=1/3.75/5, and total flow rate=78 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

가장 낮은 부타디엔 선택도(84.4%)를 나타내었으나, 인 전구체의 특성에 따른 부타디엔 및 이산화탄소의 선택도는 인의 전구체와 관계없이 큰 차이는 관찰되지 않았지만 부타디엔의 선택도는 84-90%, 이산화탄소 선택도는 9~13.7% 범위 내에서 약간의 차이를 보여주었다. 다른 인 전구체를 사용하여 제조한 BiFeMoP-x 산화물 촉매 상에서 ODH 반응 결과, BiFeMoP-PA 산화물 촉매가 가장 우수한 활성을 나타내었다. 위 촉매 상에서 부텐의 전환율과 부타디엔에 대한 수율은 각각 79.5%와 67.7%의 수치를 나타내었다. 이 결과로부터 본 실험 조건하 부텐의 ODH 반응에서 인산을 전구체로 사용하여 합성된 $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ 산화물 촉매가 가장 적합하다 할 수 있었다.

BiFeMoP-x 산화물 촉매의 환원 후, 재산화의 정도를 알아보기 위하여 TPRO 분석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 모든 촉매는 크게 두 개의 피크가 관찰되었다. 100~250 °C(α -피크) 사이에서 넓고 비대칭의 피크가, 280~420 °C(β -피크)의 범위에서 두 번째 피크가 관찰되었다. α -피크는 환원된 BiFeMoP-x 산화물 촉매의 비스무스와 관련된 피크이고, β -피크는 물리브렌 중과 철의 산화와 관련된 피크이다[21,22]. ODH 반응에서 촉매의 활성은 격자 산소의 이동성과 촉매의 재산화 능력과 관련이 있다고 알려져 있다[22,23]. TPRO 분석 결과에서 α -피크의 온도는 촉매의 격자 산소의 이동성 정도를 나타내는 피크로 상대적으로 저온영역에서 관찰되면 가스상의 산소가 표면에 흡착하여, 촉매의 격

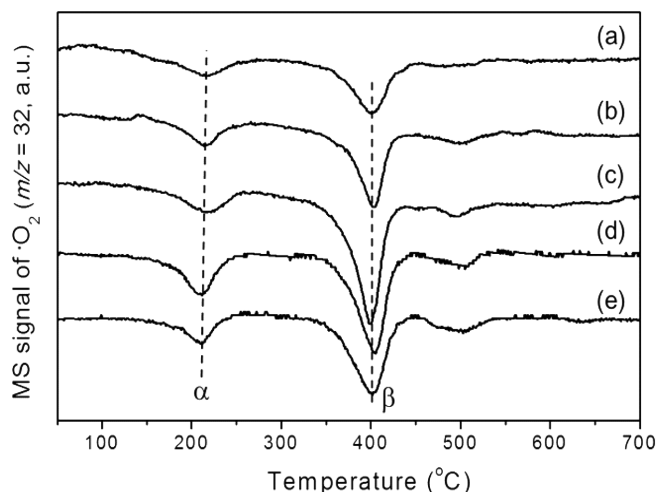


Fig. 5. TPRO profiles of the $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1-x}$ oxide catalysts: (a) $x=\text{ADHP}$, (b) DAHP, (c) PA, (d) PP, and (e) TEP. The mass signal ($m/z=32$, $\cdot\text{O}_2$) was detected using a MS detector.

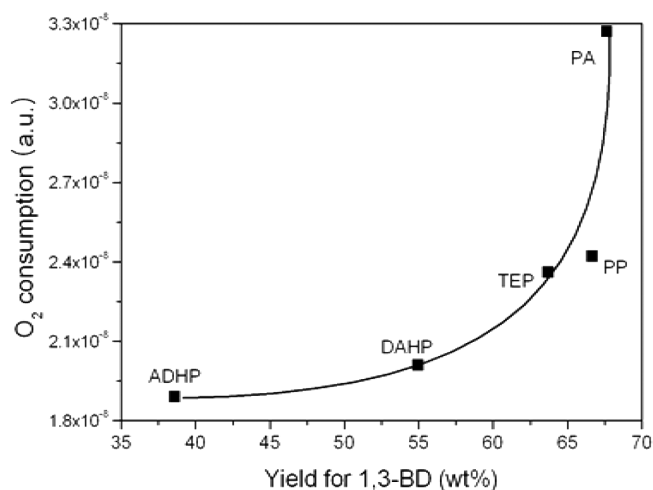


Fig. 6. Correlation curve between the ability for re-oxidation and the yield of 1,3-BD.

자 내로 이동이 용이하다고 볼 수 있다. 그러나 다양한 인 전구체로 제조된 BiFeMoP-x 산화물 촉매는 동일한 온도영역에서 α -피크가 관찰되었고, 이는 모든 촉매의 격자 산소의 이동성은 거의 동일하다고 볼 수 있다. 따라서 BiFeMoP-x 산화물 촉매의 활성을 재산화 능력과 연관시켜보았다. TPRO 분석에서 β -피크는 촉매의 재산화 능력으로 관찰된 피크를 적분함으로써 구할 수 있다. 피크를 적분하여 구한 면적값은 다음과 같은 순서로 감소하였다; $\text{BiFeMoP-PA} > \text{BiFeMoP-PP} > \text{BiFeMoP-TEP} > \text{BiFeMoP-DAHP} > \text{BiFeMoP-ADHP}$. 부타디엔의 수율 또한 촉매의 재산화 능력이 증가함에 따라 증가하였다(Fig. 6). 사용된 촉매들 중, 인산을 인의 전구체로 사용한 BiFeMoP-PA 산화물 촉매가 가장 좋은 재산화 능력을 갖는다고 할 수 있는 가장 큰 피크면적을 보였으며 이는 가장 우수한 촉매 활성을 촉매의 재산화 능력에 기인한다고 결론지을 수 있었다.

ODH 반응에서 반응물의 영향을 알아보기 1-부텐의 ODH 반응에서 가장 좋은 활성을 나타내었던 BiFeMoP-PA 산화물 촉매를 사용하여 부텐의 이성질체의 조성을 변화하여 ODH 반응을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 사용된 반응물의 조성을 Table 3에

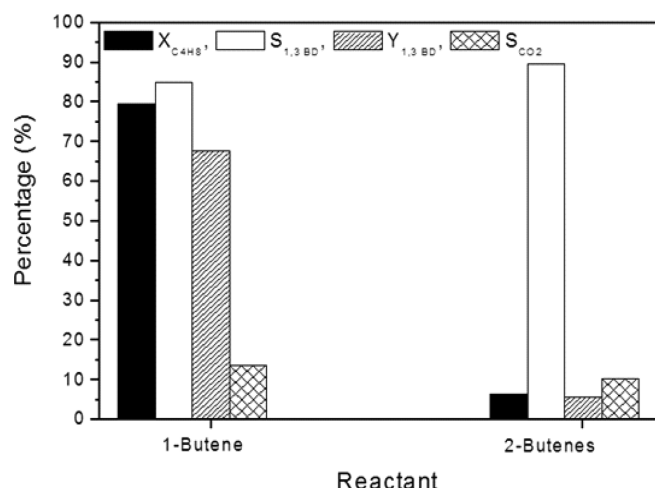


Fig. 7. The reactant composition dependence of the catalytic performance in the ODH reaction on the BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-PA oxide catalyst, plotted as a function of the reactant composition.

Table 3. Feed compositions employed for the ODH reaction on the BiFe_{0.65}MoP_{0.1}-PA catalyst

Reactants	Component (%)			
	1-butene	trans-2-butene	cis-2-butene	others ^a
1-butene	99.3	0.1	0.1	0.5
2-butenes	-	62.0	37.4	0.6

^aMain impurity is *n*-butane.

나타내었다. 1-부텐을 반응물로 사용한 경우 79.5%의 전환율을 나타내었고, 2-부텐을 반응물로 사용한 경우 6.5%로 매우 낮은 활성을 나타내었다. 부타디엔의 선택도는 2-부텐(89.6%)을 반응물로 사용한 경우가 1-부텐(85.1%)을 사용한 경우 보다 조금 높은 수치를 나타내었다. 반응물에 따른 반응 활성의 차이는 각 반응물의 촉매 표면에서의 흡착특성의 차이에 기인한다[24]. 1-부텐 분자의 C=C 이중 결합의 두 개의 탄소는 동일한 위상에 위치하지 않는다. 1-부텐은 C=C 이중 결합에 의해 산화된 점에 흡착하고 알릴 수소가 제거됨에 따라 알릴 중을 형성한다[25,26]. 1-부텐의 약한 C-H 결합 때문에 형성된 알릴 중은 쉽게 부타디엔으로 전환 될 수 있다. 그러나 2-부텐의 두 탄소는 동일한 위상에 위치하고 있으며, 2-부텐에서 부타디엔으로 전환되기 위해서는 끝단의 수소가 제거되어야만 한다. 부텐 이성질체의 구조에 따른 다른 흡착특성이 각 반응물에 따른 촉매의 활성 차이를 야기한다고 볼 수 있다. 이러한 특성 때문에 BiFeMoP-x 산화물 촉매는 반응물로 2-부텐보다 1-부텐에 더 적합한 촉매라고 결론지을 수 있다.

4. 결 론

다양한 인 전구체를 사용하여 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매를 제조하고 1-부텐의 산화탈수소화 반응을 수행하였다. XRD 분석 결과, 제조된 모든 촉매는 Bi₃Mo₂Fe₂O₁₂와 Fe₂(MoO₄)₃가 주된 상으로 관찰되었고, ICP 분석을 통해 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매가 잘 형성되었음을 확인하였다. 제조한 촉매 중, 인산을 인의 전구체로 사용하여 제조한 BiFe_{0.65}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. TPRO 분석 결과 인산으로 제조한 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매 상에서 가장 큰 산소 소모 피크, 즉 가장 우수한 재산화 능력이 관찰되었으며, 촉매의 재산화 능력은 촉매 활성과 같은 경향을 나타내었다. 본 연구의 다양한 인 전구체를 사용하여 준비된 BiFe_{0.65}MoP_{0.1} 산화물 촉매 상에서의 반응활성은 환원된 촉매의 재산화 능력과 잘 일치하였다. 또한 본 연구에서 사용된 촉매는 2-부텐보다 1-부텐의 산화반응에서 우수한 활성을 나타내었다.

감 사

이 연구는 2014년도 충북대학교 기성회계 교내연구로 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 Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins," *Appl. Catal. A: Gen.*, **221**, 397-419(2001).
- 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 C₃H_{3-x}PW₁₂O₄₀ Addition on the Catalytic Performance of ZnFe₂O₄ in the Oxidative Dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 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).
- Park, J.-H., Row, K. H. and Shin, C.-H., "Oxidative Dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadiene over BiFe_{0.65}Ni_xMo Oxide Catalysts: Effect of Nickel Content," *Catal. Commun.*, **31**, 76-80 (2013).
- Park, T.-J., "Oxidative Dehydrogenation of Butenes over Zinc Ferrite Catalysts," Ph. D. Thesis, University of Rice, 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).
- Chung, Y.-M., Kwon, Y.-T., Kim, T. J., Lee, S. J. and Oh, S.-H., "Prevention of Catalyst Deactivation in the Oxidative Dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene over Zn-Ferrite Catalysts," *Catal. Lett.*, **131**, 579-586(2009).
- H. F. Christmann, "Production of Unsaturated Compounds," US 3,270,080(1966).
- Takita, Y., Qing, X., Takami, A., Nishiguchi, H. and Nagaoka, K., "Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene III: Reaction Mechanism over CePO₄ Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **296**, 63-69(2005).
- 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 BiMoFe_{0.65}Px Catalysts: Effect of Phosphorous Contents," *Res. Chem. Interim.*, **37**, 1125-1134(2011).

13. 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).
14. Brazdil, J. F., Suresh, D. D. and Crasselli, R. K., "Redox Kinetics of Bismuth Molybdate Ammoxidation Catalysts," *J. Catal.*, **66**, 347-367(1980).
15. Bautista, F. M., Campelo, J. M., Garcia, A., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. A., Colon, G., Navio, J. A. and Macias, M., "Structure, Texture, Surface Acidity, and Catalytic Activity of $\text{AlPO}_4\text{-ZrO}_2$ (5-50 wt% ZrO_2) Catalysts Prepared by a Sol-gel Procedure," *J. Catal.*, **179**, 483-494(1998).
16. Chen, Y. and Wang, Q., "Preparation, Properties and Characterizations of Halogen-free Nitrogen-phosphorous Flame-retarded Glass Fiber Reinforced Polyamide Composite," *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2003-2013(2006).
17. Gabor, T., Cozar, O., Daraban, L. and Ardelean, I., "FT-IR, Raman and Thermoluminescence Investigation of $\text{P}_2\text{O}_5\text{-BaO-Li}_2\text{O}$ Glass System," *J. Mol. Struct.*, **993**, 249-253(2011).
18. Iordanova, R., Dimitriev, Y., Dimitrov, V., Kassabov, S. and Klissurski, D., "Glass Formation and Structure in the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **204**, 141-150(1996).
19. Iordanova, R., Dimitriev, Y., Dimitrov, V., Kassabov, S. and Klissurski, D., "Glass Formation and Structure in the System $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$," *J. Non-Cryst. Solids*, **231**, 227-233(1998).
20. Carrazfin, S.R.G., Martin, C., Rives, V. and Vidal, R., "An FT-IR Spectroscopy Study of the Adsorption and Oxidation of Propene on Multiphase Bi, Mo and Co catalysts," *Acta. Part A.*, **52**, 1107-1118(1996).
21. Miura, H., Morikawa, Y. and Shirasaki, T., "Studies on the Reduction-reoxidation of Bismuth Molybdate Catalysts by Temperature Programmed Reoxidation Method," *J. Catal.*, **39**, 22-28(1975).
22. Woo, S. I., Kim, J. S. and Jun, H. K., "Characterization of Ca-Bi-Mo Oxide Catalyst for Selective Propane Ammoxidation, Using XRD, XPS, TPRX/TPRO, and IR/Raman," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8941-8946 (2004).
23. 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).
24. 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.*, **21**, 683-688(2015).
25. Vasilev, A. N. and Galicia, P. N., "Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Butenes and Butane to Butadiene," *Chem. Technol. Fuels Oils*, **33**, 185-192(1997).
26. Park, J.-H. and Shin, C.-H., "Oxidative Dehydrogenation of n-Butenes over $\text{BiFe}_{0.65}\text{MoP}_{0.1}$ Oxide Catalysts Prepared with Various Synthesis Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(3), 391-396(2015).