

**C₄ 라피네이트-3의 탈수소 산화반응을 이용한 1,3-부타디엔 제조용
다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매에서
2가 양이온을 가지는 금속 성분이 촉매 활성화에 미치는 영향**

정지철, 이호원, 김희수, 정영민¹, 김태진¹,
이성준¹, 오승훈¹, 김용승¹, 송인규*
서울대학교 화학생물공학부, ¹SK 에너지 주식회사
(inksong@snu.ac.kr*)

**Effect of divalent metal components on the catalytic performance
of multicomponent bismuth molybdates (Me^{II}₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁)
for oxidative dehydrogenation of C₄ raffinate-3 to 1,3-butadiene**

Ji Chul Jung, Howon Lee, Heesoo Kim, Young-Min Chung¹, Tae Jin Kim¹,
Seong Jun Lee¹, Seung-Hoon Oh¹, Yong Seung Kim¹, In Kyu Song*
School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
¹SK Energy Corporation
(inksong@snu.ac.kr*)

서론

다성분계 비스무스 폴리브데이트는 n-부텐의 탈수소 산화반응에 고 활성을 보이는 촉매로 알려져 있다 [1]. 그러나 촉매의 복잡한 구성과 구조로 인하여 촉매 제조의 재현성 확보가 어렵고, 촉매 활성화에 관한 체계적인 특성 분석이 정립되지 않았다. 일반적으로 다성분계 비스무스 폴리브데이트는 2가 양이온을 가지는 금속 (Me^{II}), 3가 양이온을 가지는 금속 (Me^{III}), 비스무스, 폴리브덴으로 구성되는데, Me^{III}로는 Fe가 가장 적합한 것으로, 금속 성분의 구성비는 Me^{II}:Fe:Bi:Mo=9:3:1:12가 가장 적합한 것으로 알려져 있다 [2]. 따라서 2가 양이온을 가지는 금속 성분이 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매 활성을 결정짓는 중요한 인자 중 하나이다. 따라서 본 연구에서는 다양한 2가 양이온을 가지는 금속을 포함한 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매를 제조하고, 이를 C₄ 라피네이트-3의 탈수소 산화반응에 적용하였다. 또한 촉매의 소성온도와 반응물 내 스팀의 양이 촉매 활성화에 미치는 영향을 조사하였다.

실험

다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매는 공침법에 의해 제조하였다. 몰비에 맞게 nickel nitrate와 iron nitrate를 증류수에 함께 녹이고 bismuth nitrate는 진한 질산이 포함된 증류수에 녹여, 두 개의 nitrate용액을 섞는다. 준비된 nitrate용액을 ammonium molybdate가 녹여진 수용액에 한 방울씩 떨어 뜨려 공침시킨다. 공침된 용액은 상온에서 1시간 잘 교반 후, 진공 또는 원심농축기를 이용하여 고체형태의 생성물을 얻는다. 얻어진 고체 생성물은 175 °C에서 12시간 건조 후 파우더 형태로 분쇄하고, 475 °C 공기흐름하에서 5시간 소성하여 최종적으로 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매를 제조하였다. 또한 Ni 이외에 Mg, Mn, Co, Zn이 포함된 다성분계 비스무스 폴리브데이트를 제조하기 위해서, nickel nitrate 대신에 각각 금속의 nitrate 전구체를 사용하여, 총 5종의 다성분계 비스무스 폴리브데이트 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 420 °C에서 C₄ 라피네이트-3의 탈수소 산화반응을 수행하였으며, 반응물 내 조성비는 n-부텐:산소:스팀=1:0.75:15로 고정하였다. n-부텐의 원료로는 n-부텐이 57.9 wt% 포함된 C₄ 라피네이트-3를 사용하였고, 산소의 원료로는 공기를 사용하였다.

결과 및 고찰

XRD 분석 결과, 제조된 촉매는 문헌에 보고된 것처럼 다양한 metal molybdate로 구성되어 있었다 [1]. 또한, ICP-AES를 이용한 원소 분석 결과, 제조된 촉매는 각각 구성 원소가 이론적 몰비에 맞게 포함되어 있었다. 이를 통해 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매가 성공적으로 제조되었음을 알 수 있었다.

Fig. 1은 총 5종의 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매의 C₄ 라피네이트-3의 탈수소 산화반응을 수행한 결과를 나타낸 것이다. 여기에 나타낸 바와 같이, 2가 양이온을 가지는 금속 성분에 따라 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매의 활성이 변화하였으며, Co₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁ 촉매에서 가장 높은 1,3-부타디엔 수율을 얻을 수 있었다. 본 반응에서 촉매의 활성은 촉매의 산-염기 특성과 격자 산소의 이동성에 의해 결정된다고 알려져 있다 [3]. 각각의 금속성분에 따라 촉매마다 형성된 상이 다르며, 그에 따라 촉매 표면의 산-염기 특성과 촉매 내 격자 산소의 성격이 변화하여, 제조된 촉매들은 각각 다른 활성을 나타낸 것으로 판단된다.

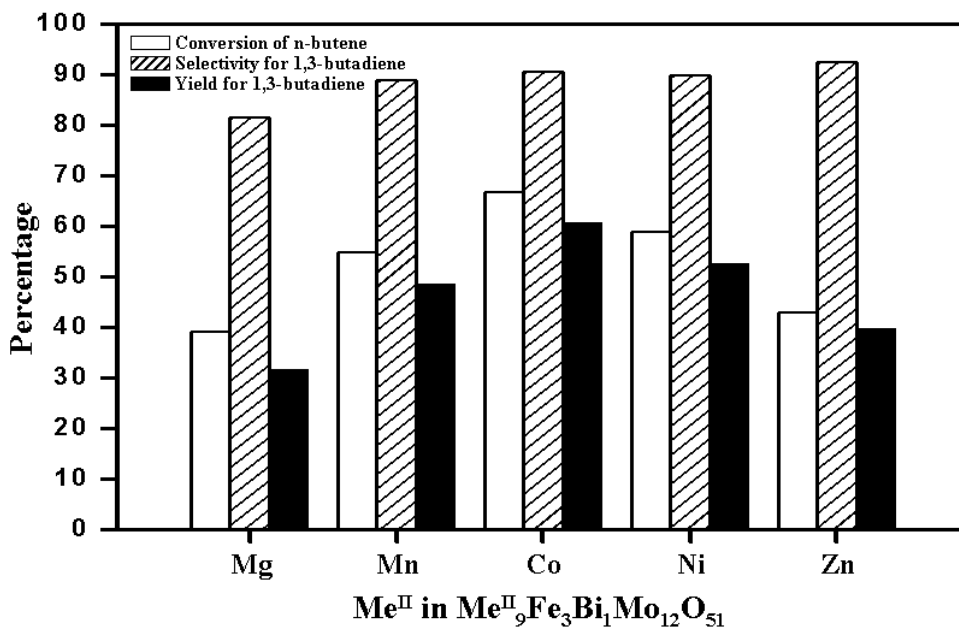


Fig. 1. Catalytic performance of multicomponent bismuth molybdate with a variation of divalent metal component in the oxidative dehydrogenation of C₄ raffinate-3 at 420 °C

촉매의 소성온도가 촉매 활성에 미치는 영향을 조사하기 위해 가장 높은 촉매 활성을 보인 Co₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁ 촉매를 선택하여 475~675 °C 범위의 다양한 소성온도에서 소성하여 420 °C에서 C₄ 라피네이트-3의 탈수소 산화반응을 수행하였다. 각각 다른 온도에서 소성한 촉매의 형성된 상은 XRD 분석을 통하여 확인하였고, 그 결과는 Fig. 2와 같다. 475 °C 소성했을 때는 β-CoMoO₄가 주된 상으로 형성 되었으나 소성온도가 증가함에 따라 α-CoMoO₄ 상 형성이 증가하는 것으로 나타났다. 문헌에 보고되었듯이 [4], α-CoMoO₄와 β-CoMoO₄는 각각의 상이 형성되기 위한 열처리 온도 및 방법이 다르다. Fig. 2에서 보듯이, 본 연구에서는 높은 소성온도는 α-CoMoO₄ 상 형성에 우호적인 것으로 판단된다.

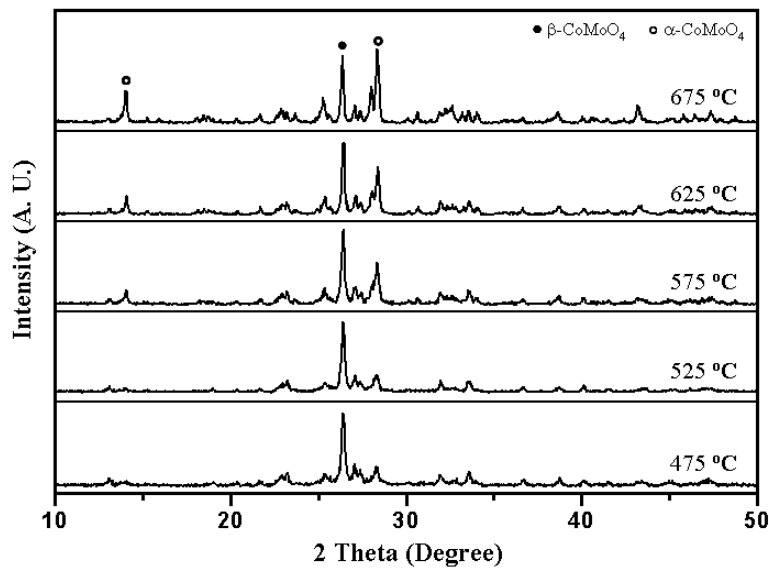


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ catalysts with a variation of calcination temperature

이렇게 각각 다른 온도에서 소성된 촉매를 이용하여 C_4 라피네이트-3의 탈수소 산화 반응을 수행한 결과는 Fig. 3과 같다. 촉매 소성온도가 증가할수록 1,3-부타디엔의 선택도는 큰 변화가 없었으나, n-부텐의 전환율과 1,3-부타디엔의 수율은 감소하는 경향을 보였다. XRD 분석 (Fig. 2)과 촉매 활성 결과 (Fig. 3)로부터 판단해 볼 때, 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매 내 $\beta\text{-CoMoO}_4$ 상이 $\alpha\text{-CoMoO}_4$ 상 보다 C_4 라피네이트-3의 탈수소 산화반응을 통한 1,3-부타디엔 생산에 더 바람직한 것으로 생각된다.

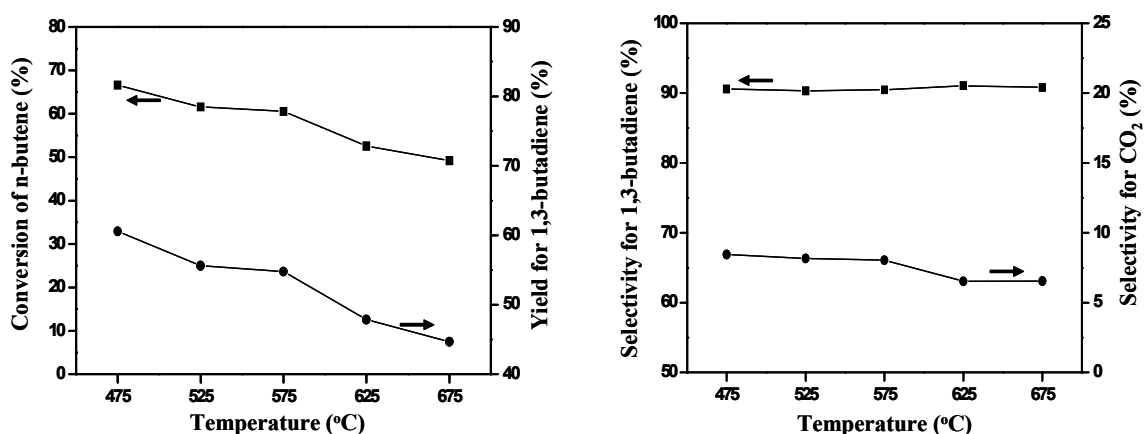


Fig. 3. Catalytic performance of $\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ in the oxidative dehydrogenation of C_4 raffinate-3 at 420 °C as a function of calcination temperature

또한, $\text{Co}_9\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{51}$ 촉매를 이용하여 본 반응에서 반응물로 사용된 스팀의 양이 촉매 활성에 미치는 영향을 조사하였다. 우선 스팀의 영향을 보기 위해 n-부텐/스팀의 비를 다양하게 변화시키며 (n-부텐:산소:스팀=1:0.75:5~30) 420 °C에서 C_4 라피네이트의 탈수소 산화반응을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다. 일반적으로 반응물 내 스팀의 양이 늘어나면 촉매 층을 통과하는 반응물 전체 유량이 늘어 반응물이 촉매 층에 머무는

시간이 줄어들고 그에 따라 n-부텐의 전환율이 떨어질 것으로 예상된다. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 n-부텐의 전환율과 1,3-부타디엔의 수율은 스팀의 양이 변함에 따라 화산형 곡선을 그렸다. 이러한 사실은 촉매 표면을 hydroxylation 시켜 n-부텐에서 첫 번째 수소를 떼어내는 과정을 촉진하여 n-부텐의 전환율을 높이는 스팀의 긍정적인 효과에서 기인한 것으로 생각된다. 또한 스팀의 양이 늘어남에 따라 부산물인 CO₂ 선택도가 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 문헌에 보고된 것처럼 본 반응에서 스팀이 CO₂ 생성에 관련된 활성 사이트의 활성을 저해하여 CO₂ 선택도를 낮춘 것으로 판단된다 [5].

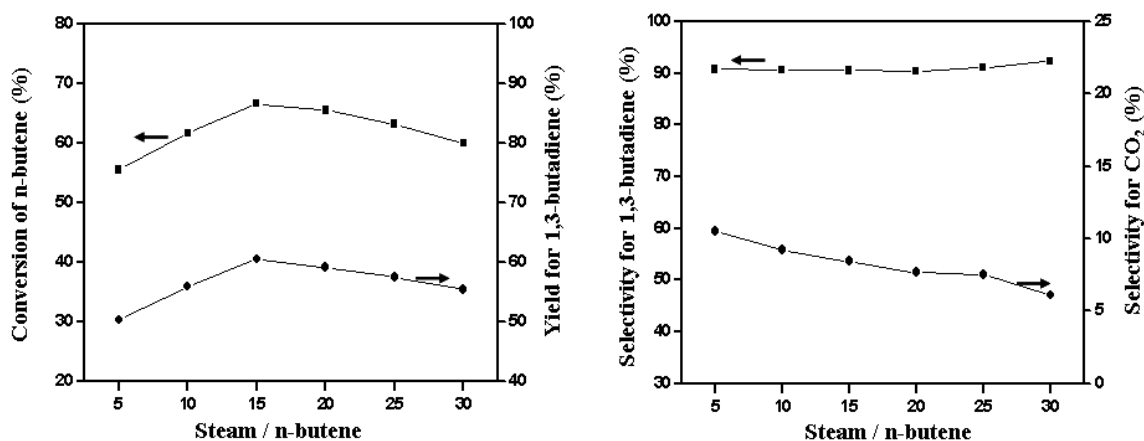


Fig. 4. Catalytic performance of Co₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁ in the oxidative dehydrogenation of C₄ raffinate-3 at 420°C as a function of steam/n-butene ratio (n-butene:oxygen:steam=1:0.75:5~30)

결론

본 연구에서는 다양한 2가 양이온을 가지는 금속을 포함하는 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매를 공침법으로 제조하고, 이를 C₄ 라피네이트-3의 탈수소 산화반응에 적용하였다. 제조한 촉매 중 Co₉Fe₃Bi₁Mo₁₂O₅₁에서 가장 높은 1,3-부타디엔 수율을 얻을 수 있었고, 따라서 여러 2가 양이온을 가지는 금속 중 Co가 본 반응에서 사용된 다성분계 비스무스 몰리브데이트 촉매에 가장 적합한 것으로 판단된다. 소성온도 영향을 살펴 본 결과, 높은 소성온도는 낮은 n-부텐의 전환율로 인하여 본 반응에 적합하지 않은 것으로 나타났다. 또한, 반응물 내 스팀의 양의 변화에 따라 1,3-부타디엔의 수율은 화산형 곡선을 보였고, n-부텐:스팀=1:15에서 가장 높은 1,3-부타디엔 수율을 나타내었다.

참고문헌

- [1] Y. Moro-oka and W. Ueda, *Adv. Catal.*, **40**, 233 (1994).
- [2] H.H. Kung and M.C. Kung, *Adv. Catal.*, **33**, 159 (1985).
- [3] M. Ai, *J. Catal.*, **52**, 16 (1978).
- [4] J.L. Brito and A.L. Barbosa, *J. Catal.*, **171**, 467 (1997).
- [5] B.L. Yang, D.S. Cheng and S.B. Lee, *Appl. Catal.*, **70**, 161 (1991).