

변형된 모더나이트의 세공 및 산특성
-처리 방법(스팀, 스팀/불산, 스팀/불산/스팀)과 처리시 불산 농도의 효과-

이경환, 하백현
한양대학교 공과대학 화학공학과

The characteristic of pore structure and acid for modified mordenite
-The effect of treatment method and its HF concentration-

Kyong-Hwan Lee and Baik-Hyon Ha
Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

서론

제올라이트 촉매상 반응에서 활성과 선택성의 개선 방법은 제올라이트를 처리하여 표면의 성질과 세공구조를 변형시킨다. 불산 처리는 저분자의 이성화, 알킬화 그리고 분해 반응에서 높은 활성을 얻는다고 연구되었고[1-3] 스팀 처리는 제올라이트 Y를 스팀처리한 USY를 매트릭스에 혼합하여 제조한 Fluid catalytic cracking(FCC)촉매에 이용되고 있다[4]. 불산 처리는 구조 알루미늄을 제거하여 구조 결손점이 생기고 이점에 생긴 수산기가 불소로 교환된다. XRD분석에서 낮은 2θ의 피크 강도가 증가하고 구조 IR밴드인 500-1000cm⁻¹범위에서 높은 파수로 이동한다[2,3]. 이는 제올라이트의 탈알루미늄에 의해 촉매 활성은 감소시키지만 구조의 안정성을 나타낸 것이다[1]. 탈알루미늄에 의한 구조의 안정성은 스팀처리의 경우에서도 나타난다. 제올라이트의 불소처리는 표면의 수산기가 전기 음성도가 큰 불소 이온으로 교환됨으로써 극성을 갖게하여 산 강도를 향상시키고 스팀 처리의 경우는 구조의 재배열에 의해 또한 산강도를 향상시킨다. 분해 반응에서 촉매의 불소화와 스팀 처리는 코크의 생성을 감소시키고 생성물에 대한 선택성을 변화시킨다고 연구되었다. 이 연구의 목적은 산량이 많지만 미세공인 모더나이트를 스팀, 스팀/불산 그리고 스팀/불산/스팀 처리한 경우와 처리시의 불산 농도를 변화함에 따른 산 변화 뿐만 아니라 반응 생성물의 선택성에 영향을 주는 세공 구조의 변화에 있다.

실험

촉매의 제조와 특성 분석

나트륨형 모더나이트(Zeolon 900)를 염화암모늄으로 이온 교환하여 암모늄형 모더나이트를 만들고 이를 500°C에서 공기 분위기로 소성하여 수소형 모더나이트(HM)를 제조하였다. HM은 100%스팀으로 500°C, 3시간 처리한후 공기 분위기에서 소성하여 HMs를 만들었고 HMs는 0.5N, 1N, 1.5N, 2N, 2.5N HF(4cc-HF/g-cat.)용액으로 상온에서 48시간동안 처리한 모더나이트인 HMf(x)를 제조하였다. 또한 HMf(x)를 500°C에서 100%스팀으로 3시간 처리한후 소성하여 최종 촉매인 HMfs(x)를 제조하였다. f는 불산처리, s는 불산처리후 스팀처리를

(1450cm^{-1})의 변화를 피리딘 탈착 온도의 증가에 따라 나타내고 있다. HM을 스팀처리한 HMs와 이를 불산처리한 HMf(2.5) 또는 불산처리후 스팀처리한 HMfs(2.5)를 나타내고 있다. HMs는 Bronsted산점이 Lewis산점보다 산량이 2배 많고 두 산점에 대한 탈착의 증가에 따른 변화가 없는 것으로 산강도는 강하였다. HMfs(2.5)는 단위 격자 상수의 알루미늄 8개중 6개가 제거되어 산량이 감소하였고 특히 Bronsted산점의 산량 감소가 컸다. Lewis산점에 비해 Bronsted산점의 피크 감소가 큰 것은 3610cm^{-1} 밴드인 Bronsted산점의 수산기가 불소로 치환되어 감소가 컸다. HMf(2.5) 경우의 산강도는 전기 음성도가 큰 수산기에 치환된 불소가 산점 역할을 하는 알루미늄에 영향을 주어 대체적으로 컸다[4]. HMfs(2.5)는 HMf(2.5)와 총 Si/Al비가 유사하지만 HMfs(2.5)의 경우 일부 구조 파괴에 의해 미세공이 감소하여 이 세공내로의 피리딘 접근이 어려워 HMf(2.5)에 비해 산량이 작았다. 이와 같은 현상은 내부에서 외부로 이동하여 표면에 있는 무정형 알루미늄인 Lewis산점에는 영향이 적었고 내부 골격에 있는 Bronsted산점에는 큰 영향을 주어 Bronsted산점의 산량 감소가 HMf(2.5)에 비해 컸다. HMfs(2.5)의 산강도는 HMs 또는 HMf(2.5)에 비해 약해졌지만 Bronsted산점이 Lewis산점보다 상대적인 산강도가 컸다.

Table 2. The acid site types and strength distributions in modified mordenites measured by IR-pyridine adsorption.

Catalysts	Bronsted acid site(B)			Lewis acid site(L)			B/L ratio		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
HMs	4.7	5	5.3	2.6	2.4	2.9	1.81	2.08	1.83
HMf(2.5)	2.9	2.8	2	3	2.8	2.7	0.97	1	0.74
HMfs(2.5)	0.9	0.8	0.7	2.1	1.5	1.2	0.43	0.53	0.58

감사

이 연구는 한국 과학재단 지정인 포항공과대학의 RCCT의 재정 지원으로 연구를 수행하였다. 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. Ghosh, A. K. and Kydd, R. A., Catal.Rev.-Sci. Eng., **27**(4), 539-589(1985).
2. Lok, B. M., Gortsema, F. P., Messina, C. A. Rastelli, H. and Izod, T. P. J., Am. Chem. Soc., Div. Petrochem., Prepr., **27**, 470(1982).
3. Lok, B. M., Gortsema, F. P., Messina, C. A. Rastelli, H., and Izod, T. P. J., ACS Symp. Ser., **218**, 41(1983).
4. Corma, A., Grande, M. and Fornes, V., Appl. catal., **66**, 45-57(1990).
5. Meyer, B. L., Fleisch, T. H., Ray, G. J., Miller, J. T., and Hall, j. B., J. Catal. **110**, 82-95(1988).

비표면적과 탈착 세공경 분포

Fig.1은 스팀/불산 처리한 경우(HMf)와 스팀/불산/스팀처리한 경우(HMfs)에 대해 불산 처리 농도의 함수로 BET비표면적의 변화를 나타내고 있다. HMf의 경우는 불산의 농도가 증가함에 따라 구조의 골격은 유지되면서 일부의 실리콘도 제거되지만 주로 구조 알루미늄이 제거되어 점차로 세공이 형성되고 이는 BET비표면적을 증가시킨다. HMfs의 경우는 불산 농도 1.5N까지는 HMf와 유사하게 세공이 발달되어 최대의 비표면적을 이루나 이후에는 HMfs의 마지막 처리인 스팀처리에 의해 구조를 유지하고 있는 내부의 알루미늄이 외부로 이동되어 내부의 미세공이 붕괴되는 현상이 나타나 비표면적을 점차로 감소시킨다.

Fig.2는 불산만 처리한 HMf와 불산처리후 스팀처리한 HMfs에 대해 불산처리 농도의 변화에 따른 탈착 세공경 분포의 변화를 나타내고 있다. HMf의 경우에서 처리 농도가 증가함에 따라 4nm정도의 중세공만 점차로 발달되었다. 그러나 4nm이하의 세공경은 불산 처리 농도의 증가에 따라 변화가 없고 이 부분중 작은 세공경 부분이 발달된 것으로 미세공인 1.7nm이하도 발달된 것으로 판단된다. 불산 처리후 스팀처리한 경우는 불산만 처리한 경우와 유사하게 4nm정도의 중세공이 발달되었으나 탈착 세공경이 1.7nm < 세공경 < 4nm와 세공경 > 4nm에서는 처리 농도가 증가함에 따라 세공경이 발달된 것으로 다양한 크기의 중세공이 발달됨을 알 수 있다.

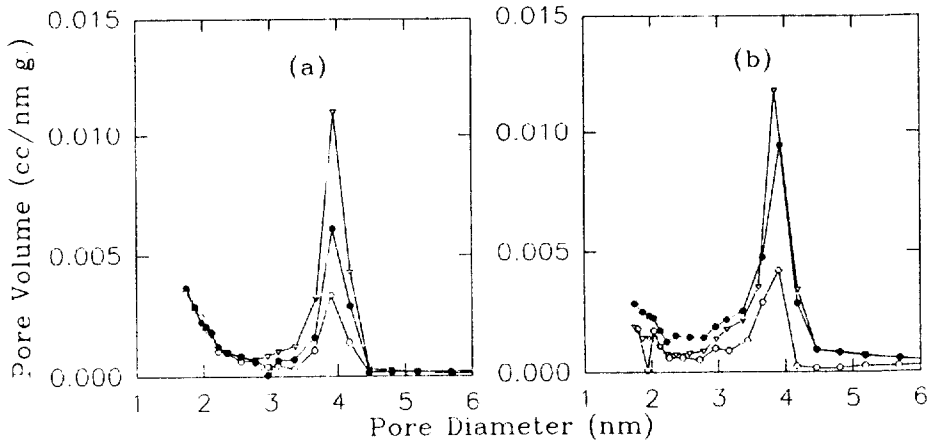


Fig.2. Pore size distributions of HMf(a) and HMfs(b) treated by 0.5N(○), 1.5N(●) and 2.5N(▽) HF concentration.

피리딘-FT-IR

Table 2.는 변형된 모더나이트에 대한 Bronsted산점(1540cm⁻¹)과 Lewis산점

2. 실험

2.1. 촉매 제조

일정량의 증류수가 담겨있는 비이커에 titanium ethoxide를 교반하며 적하하여 흰색 젤 형태의 suspension을 얻은 다음, H_2O_2 용액을 적하하여 맑은 오렌지색 용액이 생기면 2시간 교반한 후 tetrapropyl ammonium hydroxide(TPAOH)를 서서히 주입하며 격렬히 교반한다. 1시간 동안 교반한 후 Ludox colloidal silica(40wt%)에 $NaAlO_2$ 를 녹인 용액을 넣고 계속 교반한다. 생성된 tetrapropylammomium peroxytitante와 Ludox, $NaAlO_2$ 혼합물을 $70-80^\circ C$ 에서 교반하여 6시간 정도 hydrolysis시키면서 에탄올과 함께 증발되는 물을 3차 증류수로 보충하였다. 반응모액을 테프론 용기에 담아 스테인레스 반응기에 넣어 $175^\circ C$ 에서 5일간 수열합성 하였으며 반응종료후 증류수로 여러번 세척하고 $110^\circ C$ 에서 건조한 후 $550^\circ C$ 에서 6시간 소성하였다. 그 후 얻어진 Na-Ti-ZSM-5촉매를 1M의 ammonium nitrate 용액에서 2일간 이온교환하여 Na^+ 이온을 NH_4^+ 이온으로 바꾼후 $110^\circ C$ 에서 12시간 건조하고 $520^\circ C$ 에서 6시간 동안 소성하여 H-form의 촉매를 얻었다.

2.2. 촉매의 특성분석

제조한 촉매의 결정구조와 결정화 정도는 X-ray diffractometer(Phillips, PW 1710, Target : CuK α , Filter:Ni)를 사용하여 분석하였고, 얻어진 결정의 형태와 크기는 주사전자 현미경 (SEM, Hitachi X-650)으로 살펴 보았다. 구조내 Ti의 도입은 IR spectrometer(Bruker IFS48)로 시료를 KBr에 압착시킨 wafer를 만들어 투과도를 측정하여 확인하였으며, UV-vis DRS(Varian Cary 3E)를 이용하여 구조내 Ti의 도입과 구조의 TiO_2 의 존재를 살펴보았다. Titanium 함유 촉매는 2-butanol oxidation 반응을 통해 Ti의 구조내 도입을 확인하였다. 촉매의 산점특성은 TPDA(Temperature Programmed Desorption of Ammonia , 승온속도 $10^\circ C/min$)을 수행하여 산점 특성을 살펴보았다.

2.3. 실험 장치 및 방법

톨루엔의 알킬화 반응은 고정층 연속 흐름 반응기를 이용하여 상압하에서 수행하였다. 촉매는 pyrex 반응기의 glass wool 위에 충전하였고 정확한 열전달을 위해 inert ceramic bead로 촉매층의 위, 아래를 충전하였다. 반응을 수행하기 전에 $500^\circ C$, $H_2(100ml/min)$ 흐름하에서 2시간 동안 촉매를 활성화 시킨다. 반응물인 toluene (Aldrich 99.5%)과 ethanol (Aldrich 99.5%)은 2:1의 몰비로 균일하게 혼합하여 Sylinge Pump를 사용하여 증발장치로 주입하였으며, 증발된 반응물은 carrier gas (H_2 , $40ml/min$)에 의해 촉매층에 전달되었다. 반응물과 생성물이 흐르는 모든 line은 기체상의 응축을 막기위해 $200^\circ C$ 로 유지하였으며, 생성물의 분석은 on-line으로 연결된 samplig valve 통해 FID가 장착된 기체 크로마토그래피로 분석하였다.