

황산이 담지된 메조포러스 이트리아 지르코니아에서의 n-부탄 이성화반응

김문성, 김명환, 천재기, 우희철
부경대학교 화학공학과

n-butane isomerization of sulfated mesoporous yttria-zirconia

Moon Sung Kim, Myung Hwan Kim, Jae Kee Cheon, Hee Chul Woo
Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

서론

지르코니아는 산성도 및 산화·환원 작용, 금속·담체 상호작용(metal support interaction) 등의 독특한 특성으로 인하여 촉매 또는 촉매의 담체 물질로 각광 받고 있으며[1], 황산기로 개질된 sulfate zirconia(SZ)는 높은 산성의 성질과 이성화 반응의 촉매로서의 능력 때문에 광범위 하게 연구되어 왔다[2,3]. 이러한 점에 있어서 가장 중요한 물리적 특성은 넓은 비표면적과 높은 열안정성이다. 그러나 실리카나 알루미늄과 같은 담체물질은 보통 100~600m²/g 의 비표면적을 갖는 반면에 상업적으로 사용되는 지르코니아는 50m²/g 이하의 낮은 비표면적을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 고강도와 고인성을 지닌 yttria(Y₂O₃)로 안정화된 yttria-zirconia(YZ)에 대한 관심이 확대 되고 있으며, 비표면적이 넓고 안정성이 뛰어난 메조포러스 분자체에 대한 연구가 활발이 진행중이다.[4]

최근에 MCM-41 과 같이 계면활성제를 주형물질(templating agent)로 사용한 실리카 계열의 메조포러스 분자체의 합성법이 대두되면서[5], 전이금속 산화물들도 계면활성제를 이용해 메조포러스 분자체 형태로 합성해 비표면적을 크게 증진시켰다고 보고되고 있다[6].

이러한 관점에서 본 연구에서는 계면활성제를 사용해 메조포러스 YZ 분자체를 yttrium의 첨가량에 변화를 주어 합성하였고, 또한 합성한 메조포러스 YZ 분자체에 대해 XRD, XRF, TEM, FT-IR, TG-DTA, GC 등의 기기분석방법을 적용하여 특성분석을 행하였으며, 메조포러스 YZ 분자체에 황산기를 도입하여 n-butane 이성화 반응을 수행하여 기존의 Bulk한 물질과 촉매활성을 비교하였다.

실험 방법

1) 메조포러스 YZ 분자체의 합성

규칙적인 pore를 가진 메조포러스 YZ 분자체를 합성하는데 있어서 계면활성제로는 cetyltrimethylammoniumbromide(CTAB)를 사용하고 지르코늄과 이트륨은 Zr(SO₄)₂·4H₂O, Y(NO₃)₃·6H₂O를 출발물질로 하여 1Zr(SO₄)₂·4H₂O : 0.32C₁₆TABr : 120H₂O 최종 몰비로 되게하였다. 110℃에서 48hr 동안 수열 합성후 생성된 침전물을 여과한 다음

ethanol과 증류수로 입자표면에 존재하는 계면활성제와 미 반응물들을 세척한다. 이때 얻어진 입자들을 105°C에서 12시간동안 건조하고, 이어서 500°C 온도의 공기분위기에서 소성하여 계면활성제를 제거하였다. 이트륨의 첨가량은 0~20 mol%로 변화를 주어 합성하였다.

2) 황산이 담지된 메조포러스 YZ 분자체 제조

건조된 메조포러스 YZ 분자체를 0.5M (NH₄)₂SO₄ 수용액에 침적하여(15cc/g) 상온에서 5시간 동안 교반하여 그 입자를 여과하여 110°C에서 24시간 동안 건조한 후 500°C 온도의 공기분위기에서 소성하였다.

3) 반응 실험

제조된 황산이 담지된 메조포러스 YZ 분자체의 촉매활성을 살펴보기 위한 n-butane의 이성화 반응은 고정층 반응기에 기체를 흘리면서 반응을 수행하는 흐름식 반응기를 사용하였다. Quartz로 된 반응기내에 quartz disk를 부착하여 촉매층이 일정하게 지지되도록 하며, 반응온도는 촉매층과 접촉하고 있는 thermocouple과 연결된 온도조절기를 이용하여 조절한다. 실험에 사용하는 반응가스는 질량 유속 제어기(MFC : Mass Flow Controller)를 사용하여 조절하였다. 반응 후 생성물을 FID가 부착된 GC(Gas Chromatograph, DS 6200)를 이용하여 분석하였으며, on-line 분석을 위하여 6-port sampling valve를 달아서 분석을 수행하였다. 반응에 사용된 촉매량은 0.2g 이며, 400°C에서 He를 흘려주며(20 cc/min) 1시간 동안 전처리 과정을 거친 후 250°C의 온도에서 촉매의 활성을 살펴보았다.

결과 및 고찰

Fig. 1에 본 연구에서 CTAB를 주형물질로 사용하여 합성된 황산이 담지된 메조포러스 YZ 분자체의 소성 전·후에 대한 X-선 회절 형태를 나타내었다. XRD 분석 결과에서 소성전의 d-spacing 값이 37.8Å, 소성후의 d-spacing 값이 34.5Å으로 소성 후 약간의 구조 수축이 일어나는 것을 알 수 있었다. Fig. 2에 나타낸 TEM 사진은 소성후의 황산이 담지된 메조포러스 YZ 분자체이며 이 결과에서도 XRD 분석 결과와 유사하게 약 20 Å의 pore를 관찰할 수 있었다.

본 연구에서는 제조된 메조포러스 YZ 분자체에 황산기를 도입하여 구조의 안정화와 산성적 성질의 변화를 도모하고 이들의 촉매적인 성질을 n-butane의 이성화 반응을 통해 조사하였다. 반응의 활성은 n-butane의 전환율과 iso-butane의 선택도에 대한 향으로 계산되어 졌다. 이에 대한 결과는 추후 상세히 토론될 예정이다.

참고 문헌

- [1] G. K. Chuah, Jeanicke and B. K. Pong, *Journal of Catalysis*, 175 (1998) 80
- [2] Michael Risch, and E.E. Wolf, *Applied Catalysis A: General*, 206 (2001) 283
- [3] R.V. Malyala, N.N Bakhshi, and A.K. Dalai, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 4 (1999) 1323
- [4] M. Mamak, N. Coombs, and G. Ozin, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 8932
- [5] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *nature*, 359 (1992) 710
- [6] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 2813

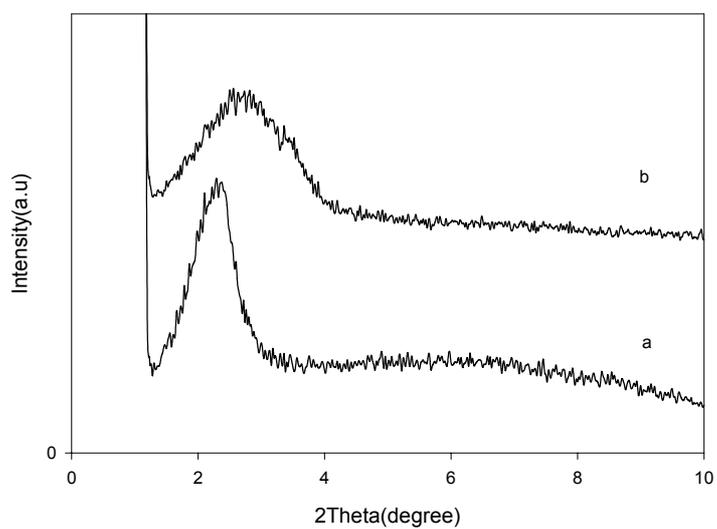


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of mesoporous yttria-zirconia (a) as-synthesis and (b) calcined at 500°C

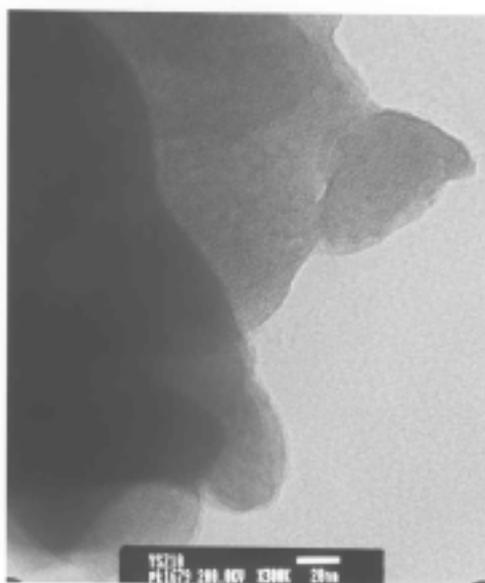


Fig. 2 TEM image of mesoporous yttria-zirconia calcined at 500°C