

모더나이트를 이용한 메틸아민 합성반응에서 Ca교환에 의한 선택성 향상 및 활성저하 특성

신창규, 하백현
한양대학교 화학공학과

Selectivity enhancement and deactivation properties by Ca ion exchange in methylamine synthesis using mordenite

Chang-Kyu Shin, Baik-Hyon Ha
Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University

서론

촉매는 여러 가지로 정의될 수 있겠지만, 화학반응의 새로운 경로, 촉매가 없는 경우에 비해 활성화에너지가 낮은 경로를 가능하게 해주는 물질로 설명할 수 있다. 특정한 반응 경로의 활성화에너지를 낮추어주므로 반응속도를 높여주는 기능을 말하는 것이다. 하지만 요즘 반응속도를 증진시키는 점이 주로 강조되어진 과거와는 달리 가능한 여러 반응 경로 중에서 원하는 생성물로의 활성화에너지만을 낮추어 주어 선택성을 향상시키는 촉매작용이 강조되고 있다.[1] 이는 생성물의 분리에 소요되는 시설투자, 에너지 소요 및 공해문제에 따른 것으로 암모니아와 메탄올로부터의 메틸아민 생산에 있어서 제올라이트 촉매를 이용하여 시장 수요가 높은 디메틸아민(Dimethylamine)의 선택성을 향상시키는 것도 위와 같은 맥락이다. 이와 더불어 촉매의 수명을 향상시키는 것도 비용의 절감이라는 측면에서 고려되어야 할 점이다.[1,2,7]

따라서 본 연구에서는 Na형 모더나이트에서 적절히 알루미늄을 제거하는 동시에 $Ca(NO_3)_2$ 으로 이온교환하여 선택성을 향상시켰다. 또 제올라이트 촉매에 강산점이 어느 정도 분포되어 있으면 반응초기에 coke 생성속도를 증가시켜 활성을 떨어뜨리므로 산분포가 활성저하속도에 끼치는 영향도 살펴보았다.[3]

본론

1. 촉매제조

실험에 사용된 모더나이트는 Na형 모더나이트(NaM)로서 Si/Al비가 5인 Norton Zeolon-900(granular형)이다.

① Na형 모더나이트를 $Ca(NO_3)_2$ 으로 12시간씩 3회 80℃ 항온조에서 보관한다. 세척, 건조 후 105℃에서 하루 보관하고 소성로에서 온도 X와 Y시간동안 소성한다. 그 다음 $Ca(NO_3)_2$ 으로 12시간씩 다시 2회 교환하고 세척 후, 105℃에서 건조한다. 이처럼 제조된 시료를 T(X,Y)이라 한다.

② Na형 모더나이트를 질소분위기에서 스팀을 보내주어 온도 X와 시간 Y동안 스팀처리를 한다. 스팀처리를 통해 이탈된 무정질의 Al을 제거하기 위해 1/100N HCl 용액에 하루 보관한다. 다음 날 충분히 세척하고 105℃에서 건조한다. 다음 $Ca(NO_3)_2$ 으로 하루에 12시간씩 두 번 이온교환한 다음 세척 후 105℃에서 건조한다. 이렇게 만들어진 시료를

S(X,Y)라 명한다.

③ Zeolon-900(extrudate형)을 NH_4Cl 로 이온교환하고 6시간동안 스팀처리한 시료를 기준 시료로 정하였다.

2. 반응실험

제조된 촉매의 활성 및 디메틸아민(Dimethylamine)의 선택성을 측정하기 위하여 반응실험을 행하였다. 먼저 촉매 1g을 직경 8mm의 석영 반응기에 넣고 반응온도를 200°C 로 맞추어 반응물인 메탄올과 암모니아를 흘려보내고 400°C 까지 반응온도를 올리면서 활성 및 선택성을 측정하였다. 메탄올은 질소를 carrier로 하여 bubbler에 있는 메탄올을 증발시켜 보내고 메탄올과 암모니아와의 몰비는 $\text{N/C}=1.5$, 질소의 유량은 $50\text{ml}/\text{min}$ 으로 유지하였다. 메탄올을 함유한 질소와 암모니아의 유량은 needle valve로 조절하고 bubbler를 항온조에서 보온하면서 298K 로 유지하였다. 그리고 반응물의 WHSV는 메탄올을 기준으로 0.72h^{-1} 로 유지하였고 반응 압력은 상압으로 하였다.

반응물과 생성물의 조성은 Gas Chromatography(TCD)를 이용하여 분석하였고 분리 Column은 Propack Q($50\sim 80\text{mesh}$)에 고급아민과 KOH로 변형한 것을 사용하였다. 또한 carrier(He)의 유량은 $30\text{ml}/\text{min}$ 이고 column의 온도는 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 로 등은 분석하였다.

3. 활성저하속도측정

촉매의 수명을 예측하는 척도로 활성이 저하되는 속도를 측정하였다.

메틸아민 합성 반응에서 Coke는 고온에서 생성속도가 빠르다. 때문에 반응 온도를 극한 상황의 450°C 로 상승시켜 반응시키고 일정한 시간마다 Gas Chromatography(TCD)를 이용하여 메탄올의 전환율을 측정하였다.

4. NH_3 -TPD

제조된 촉매시료 50mg을 500°C 에서 12시간동안 건조 공기로 전처리하고 300°C 에서 암모니아를 1시간동안 흡착시킨 후 30분간 He으로 purge하고 상온까지 냉각하였다. 다시 온도를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 100°C 에서 850°C 까지 승온 시키면서 He을 흘려 보냈다. 이때 탈착되어 나오는 가스를 TCD로 검출하여 암모니아 탈착 곡선을 얻었다. 한편 TCD를 통과한 암모니아를 증류수에 용해시켜 methyl red 지시약을 첨가하여 0.01N HCl로 적정하여 산량을 측정하였다. 적정은 300°C 에서 850°C 까지 매 50°C 마다 측정하였다.

결과 및 고찰

① 선택성향상

온도 200°C 에서 450°C 까지 올라가며 반응온도 400°C 에서 디메틸아민(Dimethylamine)의 선택성을 나타내었다.

수소형 모더나이트의 경우 평형상태에서 디메틸아민(Dimethylamine)의 선택성이 20%정도이지만 Ca이온을 교환하였을 경우 세공조절이 이루어져 형상선택성이 최대 60%정도까지 향상되었다. 스팀처리와 산처리를 통하여 알루미늄을 제거하고 Ca이온을 교환시킨 경우가 소성을 통하여 Ca이온을 교환시킨 경우보다 더욱 높은 선택성을 나타내었는데 이는 선택적이지 못한 외부표면의 산점이 제거되었기 때문이라 생각한다. Shannon등도 제올라이트 Rho에 스팀처리를 통한 Rho의 불순물 결정을 파괴하여 표면의 선택적이지 못한 반응을 최소로 하여 디메틸아민(Dimethylamine)의 선택성을 63%까지 증가시켰다.

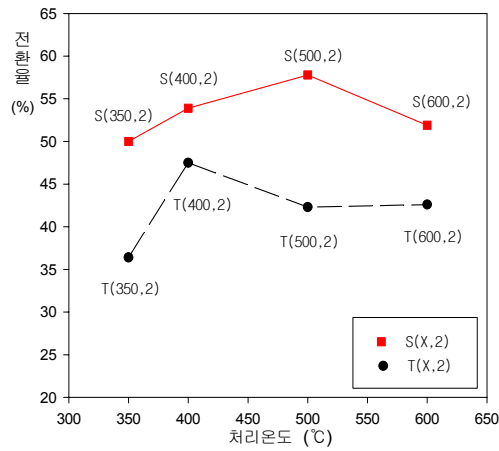


Fig.1 DMA Selectivities of samples steamed and treated with calcinaion

②활성저하속도

제올라이트 촉매의 활성을 떨어뜨리는 요인은 크게 두 가지이다. 첫째는 반응물이 산점에 흡착할 수 없도록 생성된 coke가 세공을 막아 활성을 떨어뜨리는 것이고 둘째는 강산점에 coke가 우선적으로 생성되게 되어 활성을 떨어뜨리게 된다. [3,5,6] Fig.2,3은 활성저하속도를 나타내는 그래프이고 Fig.4,5는 NH₃-TPD를 통하여 산분포를 나타낸 그림이다. Fig.4,5에서와 같이 기준시료는 650°C ~ 700°C의 고온에 산이 분포되어 있는 반면 소성과 스팀처리를 통해 제조된 촉매들은 500°C부근에 분포되어 있다. 또 Fig2,3을 통해 시간당

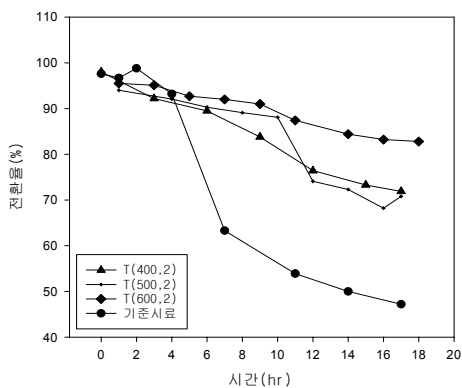


Fig.1 The deactivation rate of various samples treated with calcination

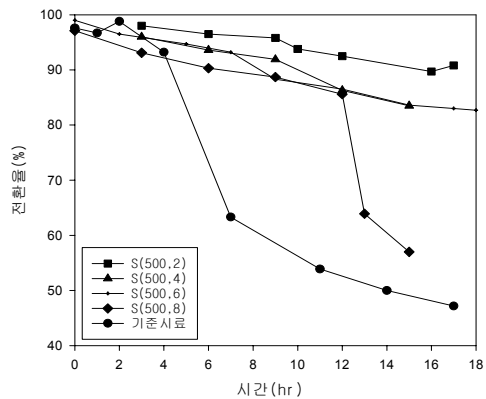


Fig.1 The deactivation rate of various samples steamed

활성저하속도를 측정하여 보면 기준시료는 시간당 3.97%의 속도로 감소하였으나 다른 제조된 촉매들은 시간당 0.54%~1.80%로 크게 감소되었다. 이는 강산점이 크게 제거되어 500°C 부근에 산분포가 밀집되어 있기 때문이라 생각한다.

소성과정을 거치면서 Ca이온이 교환된 시료는 0.8%~1.8%의 활성저하속도를 나타내었고 스팀처리와 산처리 과정을 거친 후 Ca이온이 교환된 시료는 0.54%~1.54%의 활성저하속도를 나타내었다. 스팀처리를 거친 시료들은 소성과정을 거친 시료에 비해 400°C 부근의 볼록하게 나온 피크가 줄어들었고 또 최고 높이의 피크를 나타내는 온도가 30°C 정도 왼쪽으로 이동한 것을 볼 수 있다.

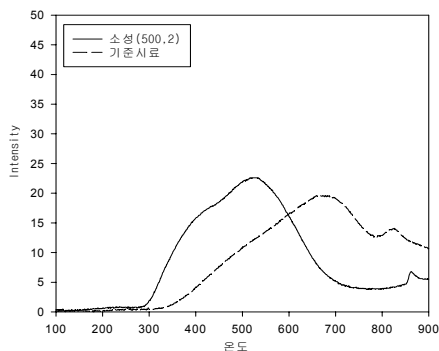


Fig.4 NH₃-TPD spectra from T(500,2) and reference

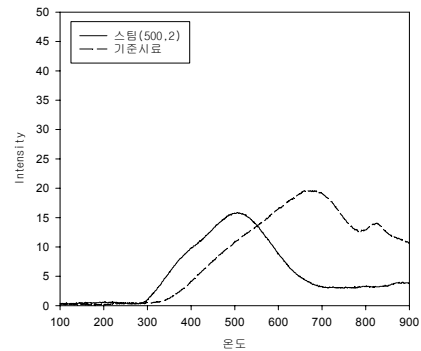


Fig.5 NH₃-TPD spectra from S(500,2) and reference

참고문헌

1. 전학제, 촉매개론
2. David R. Corbin et al, Catalysis Today 37, 71-102(1997)
3. M.GUISNET, Applied Catalysis 54, 1-27(1989)
4. R.D Shannon, J.catalysis 114, 8-16(1988)
5. J.Barbier, Appl. Catal., 23 (1986)225
6. A.K. Ghosh and R.A. Kydd, J.Catal., 100(1986)185
7. 조 원동, 모더나이트를 이용한 메틸아민 합성, 한양대학교(1991)