

MTO공정촉매인 SAPO-34분자채의 합성

한정송, 강명철, 최철호, 김혜영

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전략수행기간 석탄가스화에 의한 탄소하나화학공업을 창설하고 갈탄을 리용하는 석탄건류공정을 꾸리며 회망초를 출발원료로 하는 탄산소다공업을 완비하여 메타놀과 합성 연유, 합성수지를 비롯한 화학제품생산의 주체화를 높은 수준에서 실현하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 52~53페이지)

석탄가스화에 의한 탄소하나화학공업을 창설하는데서 메타놀로부터 저급올레핀을 생산하는 MTO(methanol to olefin)공정에 대한 연구[1-4]는 매우 중요한 의의를 가진다.

이로부터 우리는 우리 나라의 원료로부터 출발하여 이 공정의 촉매인 SAPO-34분자채를 합성하고 그것의 물성검토를 진행하였다.

실 험 방 법

SAPO-34분자채는 수열합성법으로 합성하였다.

혼합물안에서 매 성분들의 물질량비가 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 : \text{TEA} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 1.0 : 0.6 : 3.0 : 50$ 으로 되도록 일정한 량의 규산졸(SiO_2 함량 30%)과 활성수산화알루미늄, 오르토린산, 트리에틸아민(TEA), 물을 저울질하고 교반하면서 혼합하였다.

얻어진 반응생성물을 테플론수지로 안붙임한 가압수열합성반응기안에 넣고 180°C 에서 48h동안 결정화하였다. 다음 결정화반응생성물을 흡인려과기를 리용하여 려과분리하고 증류수로 세척하였다. 120°C 에서 10h 건조시킨 다음 600°C 의 마플로에서 6h 소성하여 목적하는 SAPO-34생성물을 얻었다. 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로 얻어진 시료들에 대한 X선회절분석을 진행하였다.

실험결과 및 고찰

각이한 규소원천물질을 리용한 SAPO-34의 합성 규소원천물질의 종류가 SAPO-34합성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 알루미늄원천물질로는 활성수산화알루미늄을, 결정화제로는 TEA를 써서 각이한 규소원천물질을 리용할 때 얻어진 시료들의 결정화도를 대비하였다. 각이한 규소원천물질을 리용하여 합성한 시료들의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 나노 SiO_2 를 써서 합성한 시료에서는 SAPO-34분자채와 함께 미반응 SiO_2 결정이 함께 나타났다. 한편 자체로 제조한 규산졸을 리용하여 합성한 시료에서는 SiO_2 결정의 회절선이 나타나지 않았으며 SAPO-34의 특성회절선들이 그대로 나타났다. 이로부터 제조한 규산졸로부터 합성한 SAPO-34분자채의 특성이 더 좋다는 것을 알 수 있다.

각이한 알루미늄원천물질을 리용한 SAPO-34의 합성 규소원천물질로 자체제조한 규산졸을, 결정화제로 TEA를 리용하고 각이한 알루미늄원천물질을 써서 합성한 시료들에 대한 XRD도형은 그림 2와 같다.

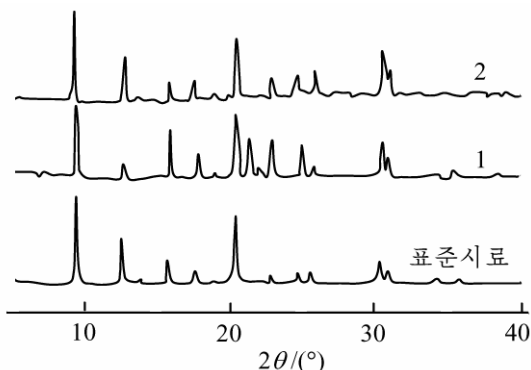


그림 1. 각이한 규소원천물질을 리용하여 합성한 시료들의 XRD도형

1-나노SiO₂분말을 리용하여 합성한 시료,
2-자체제조한 규산졸을 리용하여 합성한 시료

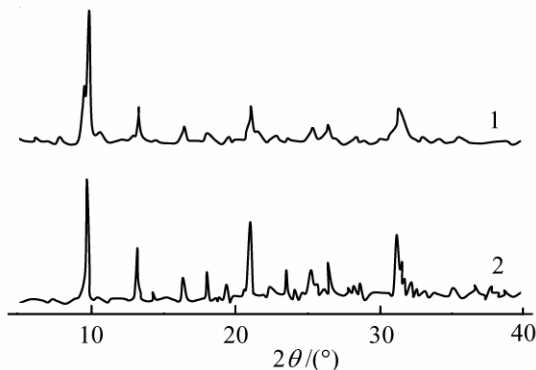


그림 2. 각이한 알루미늄원천물질로 합성한 SAPO-34시료의 XRD도형

1-수산화알루미늄을 리용하여 합성한 시료,
2-자체제조한 수산화알루미늄을 리용하여 합성한 시료

그림 2에서 보는바와 같이 1번과 2번시료들에서 모두 SAPO-34결정에 고유한 회절봉 우리들이 관측되었다. 이때 2번시료의 상대결정화도가 1번시료보다 더 높다. 이로부터 자체로 제조한 수산화알루미늄으로부터 합성한 SAPO-34분자체의 특성이 더 좋다는것을 알수 있다.

결정화시간에 따르는 분자채시료들의 비표면적과 상대결정화도의 변화 각이한 결정화시간으로 합성한 SAPO-34분자채시료들의 비표면적과 상대결정화도는 표와 같다.

표. 결정화시간에 따르는 비표면적과 상대결정화도의 변화

No.	결정화시간/h	비표면적/(m ² ·g ⁻¹)	상대결정화도/%
1	10	120.3	11.5
2	18	220.3	43.1
3	24	360.5	84.2
4	32	397.7	97.3
5	48	412.8	100
6	60	416.2	100

표에서 보는바와 같이 결정화시간이 늘어남에 따라 비표면적과 상대결정화도가 늘어난다. 이것은 결정화시간이 증가함에 따라 결정화가 진행되면서 분자체의 미세기공들이 수많이 증대된다는것을 의미한다. 또한 시간이 지남에 따라 그 어떤 상전환도 일어나지 않으며 생성된 SAPO-34분자채결정이 이러한 반응조건에서 대단히 안정한 상태에 있다는것을 알수 있다.

비표면적값과 XRD분석결과를 리용하여 결정한 비표면적과 상대결정화도사이 관계를 보면 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 상대결정화도가 증가함에 따라 비표면적값이 선형적으로 증가한다.

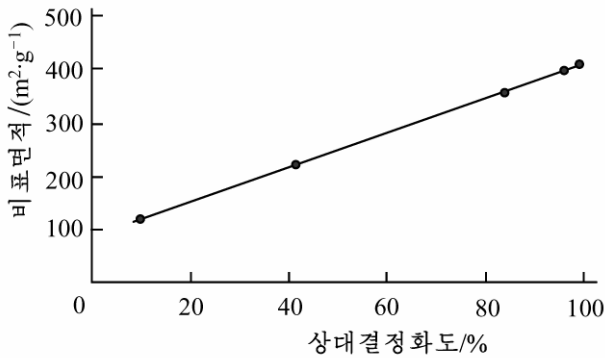


그림 3. 비표면적과 상대결정화도사이 관계

그것은 결정화가 잘될수록 기공구조가 발달하면서 비표면적이 비례하여 증가한다는것을 보여준다. 한편 이 결과는 상대결정화도값으로부터 시료의 비표면적값을 예측할수 있으며 또는 그 반대에측이 가능하다는것을 보여준다.

합성한 SAPO-34분자채의 FT-IR스펙트럼 합성한 SAPO-34분자채시료의 FT-IR스펙트르는 그림 4와 같다.

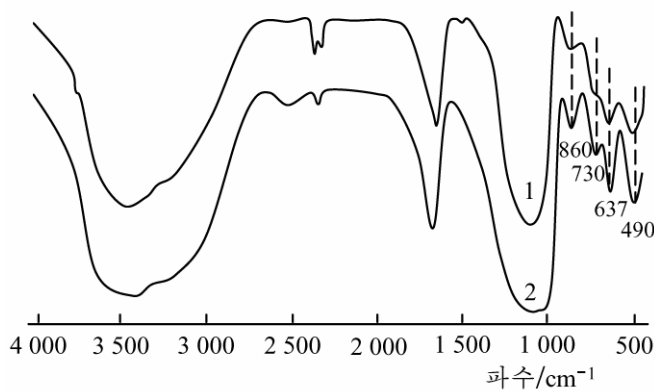


그림 4. 표준시료와 합성한 시료의 FT-IR스펙트럼
1-수열합성한 시료, 2-표준시료

그림 4에서 490cm^{-1} 의 흡수띠는 T-O(Si-O, Al-O)변각진동흡수띠에 해당한것이며 637cm^{-1} 의 흡수띠는 2개의 쌍요소고리진동흡수띠에 해당한것이다. 또한 730cm^{-1} 의 흡수띠는 P-O(또는 Al-O)대칭신축진동흡수띠에 해당하며 3444cm^{-1} 에서의 센 흡수봉우리는 TEA분자에 포함된 아민기에 해당한 흡수띠이다. 표준시료와 수열합성한 시료의 적외선흡수스펙트르는 거의나 일치한다. 즉 수열합성한 시료에서 표준시료의 특성흡수띠들이 그대로 나타난다. 흥미있는것은 1620cm^{-1} 에서의 강한 흡수띠가 두 시료에서 다같이 나타나 는것이다. 이 흡수띠가 바로 메타놀을 저급올레핀으로 전환하는 반응에서 강한 촉매활성을 나타내는 브뤼스데드산점에 해당한 흡수띠이다.[1] 이로부터 우리가 합성한 시료가 SAPO-34분자채라는것과 골격내에 브뤼스데드산함량이 비교적 많다는것을 알수 있다.

맺는 말

자체로 제조한 규산졸과 활성수산화알루미늄으로부터 MTO공정촉매인 SAPO-34를 합성하고 물성을 검토하였다. 결정화시간이 증가함에 따라 SAPO-34시료의 비표면적과 상대결정화도가 증가하였다. 합성한 SAPO-34시료에 표준시료와 동일한 촉매활성을 나타내는 브뤼스데드산점이 존재하였다.

참 고 문 헌

- [1] J. Tan et al.; Microporous and Mesoporous Materials, **53**, 97, 2002.
- [2] L. C. Thiam et al.; J. Porous Mater, **18**, 355, 2011.
- [3] L. Yan et al.; CIESC Journal, **65**, 1, 2, 2014.
- [4] S. Masoumi et al.; Applied Catalysis, A **493**, 103, 2015.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

Synthesis of SAPO-34 Molecular Sieve as the Catalyst for MTO Process

Han Chong Song, Kang Myong Chol, Choe Chol Ho and Kim Hye Yong

We synthesized SAPO-34 as the catalyst for MTO process from silica sol and active aluminum hydroxide. The specific surface area and relative crystallinity of SAPO-34 molecular sieve increased with the growth of the crystallization time.

Key words: SAPO-34 molecular sieve, catalyst for MTO process