

금속변태SAPO-34분자채에서의 흡착과정모의

방철준, 한은철

SAPO-34분자채는 에틸렌과 프로필렌에 대한 선택성이 높기때문에 메틸알콜에 의한 올레핀제조에서 가장 좋은 촉매[1]로 인정되고있다. SAPO-34분자채의 미세기공구조, 중정도의 산성 및 좋은 수열안정성은 이 분자채가 메틸알콜에 의한 올레핀제조에서 좋은 촉매성능을 가지게 하는 기본인자들이다.[2, 3]

SAPO-34분자채는 MTO반응에 대한 좋은 촉매성능으로 하여 널리 이용되고있다. 석탄가스화에 의한 합성가스로부터 메틸알콜을 제조하고 다시 메틸알콜분해에 의해 에틸렌과 프로필렌 등 저급올레핀을 합성하는 반응(MTO반응)에서 기본은 활성이 높고 선택성이 좋으며 사용수명이 길고 제조비용이 낮은 촉매를 연구개발하는것이다.

우리는 MTO반응에서 SAPO-34 및 금속변태SAPO-34분자채에서의 흡착과정을 모의하고 분자채의 형태와 선택성에 대한 연구를 하였다.

1. SAPO-34 및 금속변태SAPO-34분자채모형작성과 모의방법

몽떼까를로(MC)모의방법[4]에 기초하여 SAPO-34 및 Fe와 Co, Ni금속변태SAPO-34분자채모형을 작성하고 그것에 대해 구조최적화를 진행하여 계가 안정상태에 도달하게 한 다음 메틸알콜과 에틸렌, 프로필렌 등의 분자채에서의 흡착과정을 모의하고 각이한 분자채에서의 흡착질분자의 흡착량과 흡착열을 계산하였다.

모의방법의 확정 정준집단MC모의방법[5]을 리용하여 에네르기최소화파라미터들을 UNIVERSAL힘마당에서 취하고 주기경계조건을 계산하였다.

초기에 계산한 립체배치는 흡착질분자를 포함하지 않는 분자채골격인데 에네르기변화에 따라 Metropolis알고리즘을 리용하여 분자의 생성과 제거, 평형이동, 회전을 예측하여 새로운 립체배치를 구성하였다.

모형작성 SAPO-34분자채는 탄산비석구조를 가지고있는데 기공직경은 0.43~0.50nm이고 그 골격조성은 $(\text{Si}_{0.13}\text{Al}_{0.50}\text{P}_{0.37})\text{O}_2$ 이다. 즉 4면체정점에 위치한 알루미늄은 다른 알루미늄원자나 기타 금속원자와 립접할수 없고 립은 규소원자나 립원자와 립접할수 없다. SAPO-34분자채모형작성에서는 결정자료기지중의 탄산비석(CHA)구조를 기본으로 하고 SAPO-34의 골격조성에 따라 CHA기본단위에 대해 골격치환을 진행한 다음 2nm×2nm×2nm의 초살창을 구성한다. 하나의 초살창은 48개의 Al원자, 40개의 P원자, 8개의 Si원자 및 192개의 산소원자를 포함한다. 결정살창의

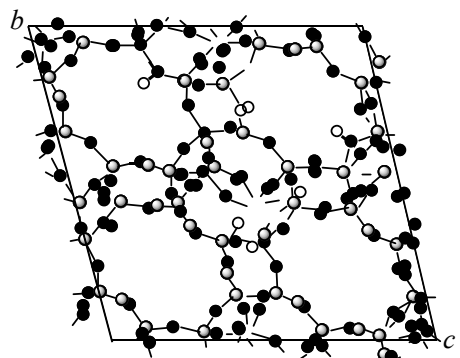


그림 1. SAPO-34분자채에 대한 초살창모형도

결정격자파라미터들은 $a=b=c=18.842\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=100^\circ$ 이다. 그림 1은 SAPO-34분자채에 대한 초살창의 모형도이다.

금속변태분자채모형작성에서 Fe변태를 실례로 들면 SAPO-34분자채모형에 기초하여 Fe 원자로 분자채골격중의 Al원자를 치환하였는데 Fe의 안정한 원자가상태 역시 3가이므로 다른 평형이온을 도입할 필요가 없다.

모의파라미터설정 모의과정에서 구체적인 모의파라미터들의 설정은 다음과 같다.

- ① 표본화방법으로는 Metropolis방법을 리용한다.
- ② 전기량분배는 UNIVERSAL힘마당자체의 분배원칙에 따른다.
- ③ 정전기적힘계산은 원자단들의 에왈드가산방법을 리용한다.
- ④ 반 데르 왈스힘계산은 에왈드방법을, 절단은 3차스플라인법을 리용한다.
- ⑤ 표본화간격은 25걸음 즉 매 25걸음마다 하나의 립체배치를 보존한다.

계가 평형에 도달하고 비교적 정확한 값을 얻기 위하여 매 계산에서 모두 평형단과 표본화단을 계산한다. 모의초기에 평형단 100 000걸음을 취한 다음 표본화단 1 000 000걸음을 취한다.

모의절차 모의과정의 기본절차는 다음과 같다.

Material Studio프로그램의 Material Visualizer모듈을 리용하여 SAPO-34 및 Fe, Co, Ni 변태분자채들의 초살창모형을 작성한다.

UNIVERSAL힘마당에 기초한 Smart Minimizer에에너지최소화방법을 리용하여 계에 대해 에너지와 립체배치의 초보적인 최적화를 진행하는데 이때 수렴표준에너지는 4.18 J/mol 이다. 각이한 흡착질분자를 선택하고 파라미터를 설정하여 흡착과정을 모의계산한다. 계산 결과들에 대한 분석을 진행한다.

2. 모의계산결과와 해석

흡착량계산 메틸알콜과 에틸렌, 프로필렌의 SAPO-34 및 Fe, Co, Ni변태SAPO-34분자채에 대한 흡착량계산결과는 각각 그림 2-4와 같다. 그림 2-4로부터 다음과 같은것들을 알 수 있다.

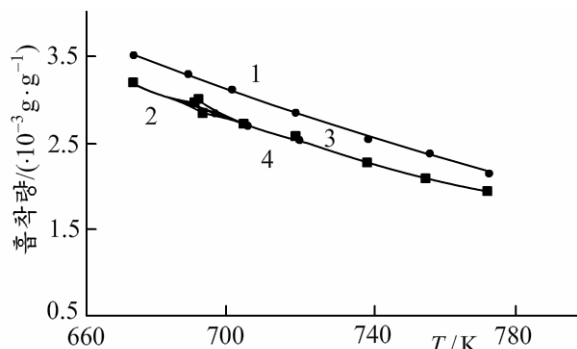


그림 2. 각이한 분자채에서 메틸알콜의 흡착량과 온도와의 관계

1-4는 각각 SAPO-34, Fe변태SAPO-34, Co변태SAPO-34, Ni변태SAPO-34인 경우

① 메틸알콜과 에틸렌, 프로필렌은 SAPO-34 및 Fe, Co, Ni변태분자채에서 모두 뚜렷하게 흡착된다. 양전하와 음전하를 띤 규소알루미늄산화물격으로 구성된 분자채 자체는 일종의 극성물질인데 그중 양전하에 의한 하나의 강한 국부정전기마당은 극성분자의 음전하중심을 끌어당기거나 정전기유도를 통해 분자를 분극시킨다. OH기와 NH_2 기 등과 같은 극성기능단을 포함하거나 $\text{C}=\text{C}$, C_6H_5 기와 같이 분극화될수 있는 기능단을 포함한 분자들은 모두 분자채표면과 강한 호상작용을 일으킨다.

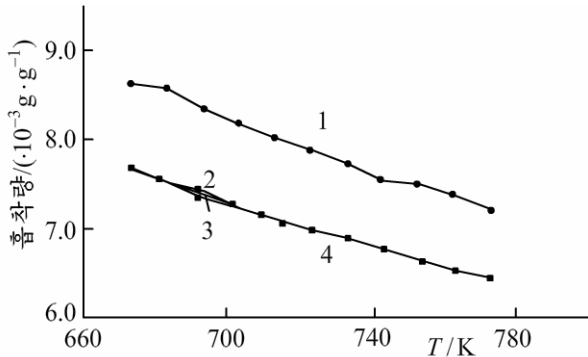


그림 3. 각이한 분자채에서 에틸렌의
흡착량과 온도와의 관계
1-4는 그림 2에서와 같음

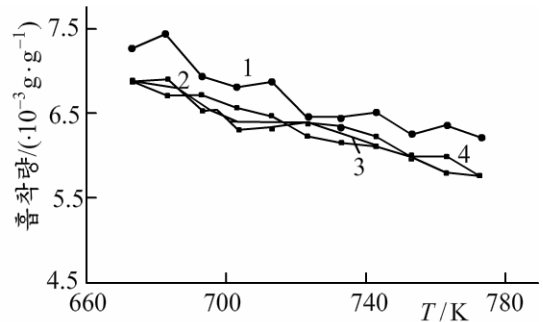


그림 4. 각이한 분자채에서 프로필렌의
흡착량과 온도와의 관계
1-4는 그림 2에서와 같음

② 같은 조건에서 메틸알콜과 에틸렌보다 프로필렌의 분자채에서의 흡착량이 훨씬 더 크다. 그것은 프로필렌분자량이 메틸알콜과 에틸렌분자량보다 크고 프로필렌의 쌍극자모멘트는 0.366D로 약간 극성을 띠며 동시에 또 분극화될수 있는 기능단 C=C를 포함하고있어 그 흡착량이 비교적 커지기때문이다.

③ 메틸알콜과 에틸렌, 프로필렌의 분자채상에서의 흡착량은 온도가 높아짐에 따라 작아지며 이 경향은 비교적 뚜렷하다. 즉 온도가 높아지면 분자의 에네르기준위가 높아지고 열운동이 활발해지므로 흡착질분자는 분자들사이호상작용속박에서 쉽게 벗어나 흡착량이 감소된다.

④ 같은 조건에서 SAPO-34에 비해 Fe, Co, Ni변태SAPO-34분자채에서의 메틸알콜과 에틸렌, 프로필렌흡착량은 현저히 감소하는데 특히 에틸렌에서 뚜렷하다.

MTO반응과정에 에틸렌과 프로필렌의 부생성물로 *n*-부텐이 생성될수 있다. 각이한 분자채에서 *n*-부텐 흡착량을 모의계산한 결과는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 각이한 분자채들에서 *n*-부텐의 흡착량은 온도에 따르는 변화가 작고 기본적으로 일정하며 에틸렌과 프로필렌의 흡착량보다 크며 변태 분자채들에서 *n*-부텐의 흡착량은 감소한다. 이것은 *n*-부텐의 분자운동학적직경이 비교적 크기때문에 쉽게 확산되지 않으며 일단 분자채에 흡수되어 흡착이 일어나면 분자채 기공에서 빠져나오기 힘들기때문이다.

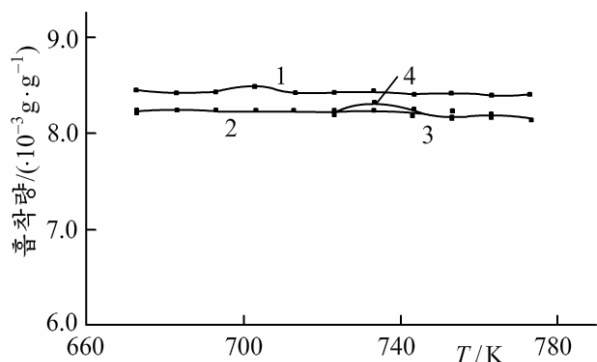


그림 5. 각이한 분자채들에서 *n*-부텐의 흡착량과
온도사이 관계
1-4는 그림 2에서와 같음

표. 각이한 분자채에서 분자의 평균흡착열계산결과(kJ/mol)

분자	SAPO-34	Fe변태SAPO-34	Co변태SAPO-34	Ni변태SAPO-34
메틸알콜	40.40	39.31	39.29	39.28
에틸렌	45.95	44.61	44.59	44.59
프로필렌	66.8	64.68	64.68	64.65

흡착열계산 흡착열은 흡착의 크기를 반영한다. 상압, 400~500°C의 온도조건에서 메틸알콜과 에틸렌, 프로필렌분자의 각이한 분자채에서 단성분흡착의 평균흡착열계산결과는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 반응물인 메틸알콜, 생성물들인 에틸렌과 프로필렌의 변태분자채에서의 흡착열이 낮아지며 같은 조건에서 프로필렌의 흡착열이 에틸렌보다 크다는것을 알 수 있다. 이것은 변태SAPO-34분자채와 메틸알콜과 에틸렌, 프로필렌사이 작용힘이 약해지고 프로필렌에 비해 에틸렌이 더 쉽게 탈착되기때문이다.

맺 는 말

우리는 MC모의방법으로 MTO반응과정에서 반응물인 메틸알콜과 기본생성물들인 에틸렌과 프로필렌의 SAPO-34 및 Fe, Co, Ni변태SAPO-34분자채에서의 흡착량과 흡착열을 계산하고 분자채들의 흡착성능을 비교하였다.

참 고 문 헌

- [1] H. R. Zhao et al.; Chinese Journal of Catalysis, 37, 227, 2016.
- [2] Y. Zhang et al.; J. Membr. Sci., 363, 29, 2010.
- [3] M. Salmasi et al.; J. Ind. Eng. Chem., 17, 755, 2011.
- [4] J. Kohanoff; Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, Cambridge University Press, 50~150, 2006.
- [5] L. L. Zhu et al.; J. Chem. Inf. Comput. Sci., 41, 1032, 2001.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

Simulation of Adsorption Process on SAPO-34 Molecular Sieves Modified with Metals

Pang Chol Jun, Han Un Chol

We studied the adsorption of methanol as the reactant, ethylene and propylene as the main products on SAPO-34 and SAPO-34 molecular sieves modified with Fe, Co and Ni through the MTO reaction process by MC simulation method. And we compared the adsorbability of molecular sieves by calculating the adsorption quantity and heat of methanol, ethylene and propylene.

Key words: SAPO-34, MC simulation, adsorption