

리탄 및 붕소혼합 SAPO-34분자채의 합성

방철준, 한은철

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)

SAPO-34분자채는 에틸렌과 프로필렌에 대한 선택성이 높기때문에 메타놀에 의한 올레핀제조에서 가장 좋은 촉매로 인정되고있다.[1] SAPO-34분자채의 미세기공구조, 중정도의 산성 및 좋은 수열안정성은 이 분자채가 메타놀에 의한 올레핀제조에 관해 좋은 촉매성능을 가지게 하는 기본원인이다.[2]

전통적으로 에틸렌과 프로필렌은 주로 원유분해에 의해 얻어지는데 석탄이 풍부한 우리 나라의 실정에서 석탄가스화에 의한 합성가스로부터 메타놀을 제조하고 다시 메타놀분해에 의해 에틸렌과 프로필렌 등 저급올레핀을 합성하는 기술(MTO기술)은 원유를 대신하여 올레핀을 제조하는 가장 전망성있는 기술이다.

현재 MTO기술에 응용되고있는 촉매는 주로 ZSM-5와 SAPO-34분자채인데 ZSM-5에 비해 SAPO-34분자채가 저급올레핀생성에 보다 유리하므로 SAPO-34분자채 및 그 재료 개선에 대한 많은 연구들[3]이 진행되였다. SAPO-34분자채골격에 헤테로원자를 도입하는 것은 분자채의 산성을 조절하고 촉매성능을 개선하기 위한 일반적인 방법들중의 하나이다. SAPO-34분자채골격에 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등 과도금속이온들을 도입하여 촉매활성을 높이기 위한 연구들이 진행되였지만 Ti와 B를 SAPO-34분자채골격에 도입한 실례는 아직 발표되지 않았다.

우리는 Ti와 B를 SAPO-34분자채골격에 도입하여 TiSAPO-34 및 BSAPO-34분자채들을 합성하기 위한 연구를 하였다.

실 험 방 법

혼합원자 SAPO-34분자채들은 수열법으로 합성하였다.

TiSAPO-34분자채의 합성 린산(H_3PO_4 , 85%), $Al_2O_3 \cdot H_2O$, 실리카졸(SiO_2 , 30%), 티탄산부틸에스테르를 각각 P, Al, Si, Ti전구체로, 모르폴린(MOR)을 결정화제로 하고 그것을 일정한 순서와 물질량비($n_{MOR} : n_{SiO_2} : n_{Al_2O_3} : n_{P_2O_5} : n_{H_2O} : n_{TiO_2} = 2.1 : 0.4 : 1.0 : 0.9 : 50 : 0.05(0.20)$)로 혼합하여 결정화액을 제조하고 방온도에서 교반하면서 12h동안 숙성시킨 후 결정화액을 가압반응기에 넣고 $200^\circ C$ 에서 24h동안 결정화시킨다.

생성물을 흡인려과하고 증류수로 pH 7로 맞춘 다음 $110^\circ C$ 에서 4h동안 건조시킨 후 $550^\circ C$ 에서 4h동안 소성하면 흰색의 분말상 TiSAPO-34분자채가 얻어진다. Ti의 물질량에

따라 분자채시편들을 Ti-05, Ti-20으로 표시하였다.

BSAPO-34분자채의 합성 P, Si, Al전구체와 결정화제는 우와 같으며 붕소전구체로 붕산을 리용하였고 방법은 앞에서와 같다. B의 물질량에 따라 분자채시편들을 B-05, B-20으로 표시하였다.

혼합원자 SAPO-34분자채들에 대한 골격구조평가에 X선회절분석기(《Bruker D8 Advance》), 주사전자현미경(《HITACHI S-4700》), 푸리에변환적외선분광기(《NICOLET 6700》)를 리용하였다.

실험결과 및 고찰

TiSAPO-34와 BSAPO-34분자채들의 XRD도형은 그림 1과 같다.

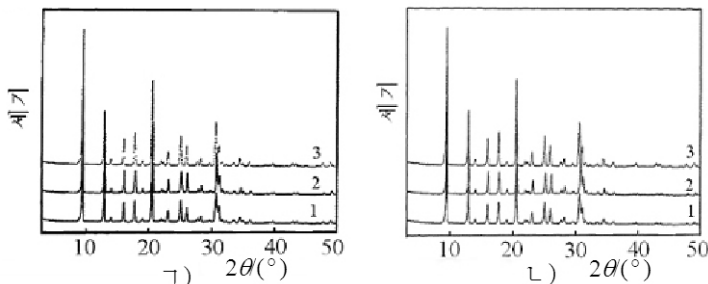


그림 1. TiSAPO-34와 BSAPO-34분자채들의 XRD도형

ㄱ) 1-SAPO-34, 2-Ti-05, 3-Ti-20; ㄴ) 1-SAPO-34, 2-B-05, 3-B-20

그림 1에서 보는바와 같이 Ti-05, Ti-20 및 B-05, B-20시편들의 붕우리가 SAPO-34 분자채의 붕우리들[3]과 잘 일치하고 다른 불순물붕우리들을 주지 않는데 이것은 합성한 TiSAPO-34와 BSAPO-34가 SAPO-34분자채의 골격구조를 가질뿐아니라 결정화도가 비교적 높고 기타 불순물상이 없다는것을 말해준다.

TiSAPO-34와 BSAPO-34분자채시편들의 주사전자현미경(SEM)사진은 그림 2, 3과 같다.

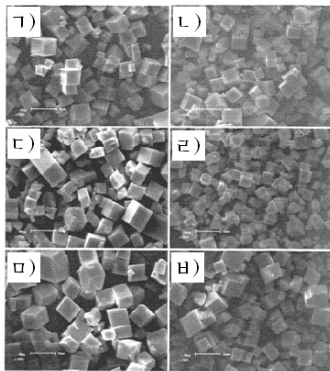


그림 2. Ti함량이 각이한 TiSAPO-34 분자채시편들의 SEM사진

ㄱ) Ti-05, ㄴ) Ti-10, ㄷ) Ti-15, ㄹ) Ti-20, ㅁ) Ti-25, ㅂ) SAPO-34(척도 10 μm)

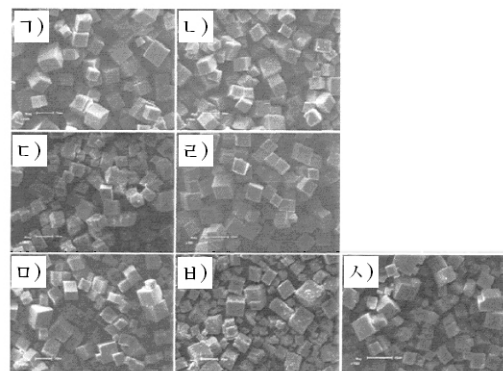


그림 3. B함량이 각이한 BSAPO-34분자채 시편들의 SEM사진

ㄱ) B-05, ㄴ) B-10, ㄷ) B-15, ㄹ) B-20, ㅁ) B-25, ㅂ) B-30, ㅅ) SAPO-34(척도 10 μm)

그림 2와 3에서 보는바와 같이 합성한 TiSAPO-34 및 BSAPO-34분자채의 형태가

롱비석류사분자채의 전형적인 정방형형태와 일치하고 결정체성장이 이상적이며 Ti 및 B의 혼입량이 일정하게 증가해도 모두 결정화도가 비교적 좋고 이상적인 TiSAPO-34 및 BSAPO-34분자채들이 얻어진다는것을 알수 있다.

우리는 합성한 분자채시편들에 대한 적외선(FT-IR)흡수스펙트르분석을 진행하였다.

TiSAPO-34와 BSAPO-34 및 SAPO-34분자채시편들의 FT-IR흡수스펙트르는 그림 4, 5와 같다.

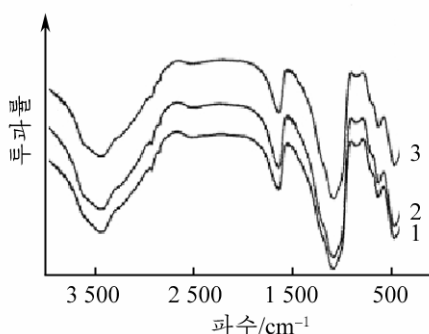


그림 4. TiSAPO-34분자채시편들의
FT-IR흡수스펙트르
1-SAPO-34, 2-Ti-05, 3-Ti-20

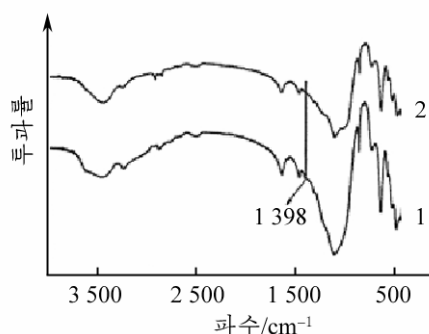


그림 5. BSAPO-34분자채시편들의
FT-IR흡수스펙트르
1-SAPO-34, 2-B-30

그림 4에서 보는바와 같이 Ti-05, Ti-20의 스펙트르와 SAPO-34의 스펙트르는 기본적으로 일치하며 960cm^{-1} 에서는 골격Ti의 흡수봉우리[4]도 비골격Ti의 흡수봉우리도 나타나지 않았다.

Ti의 흡수봉우리들이 나타나지 않는것은 Ti-20의 시편에서 Ti의 함량이 매우 작기(불과 0.063%)때문이다. 그림 5에서 보는바와 같이 B-30의 스펙트르에서는 1398cm^{-1} 에서 새로운 흡수봉우리가 나타나는데 이것은 골격 $[\text{B}(\text{OSi})_3]$ 에서의 B-O의 비대칭진축진동[5]에 의한것이다. 선행연구[6]에 의하면 B의 배위상태는 소성과정에 4배위상태로부터 3배위상태로 변하는데(그림 6) 이것은 앞에서 말한 새로운 흡수봉우리에 의해 증명되었다.

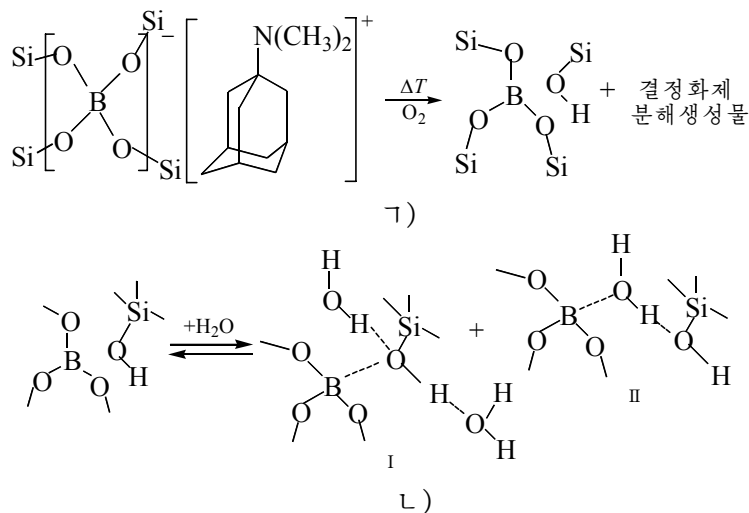


그림 6. 소성전후 B의 배위상태변화(ㄱ)) 및 3배위B의 물흡착도식(ㄴ))

맺 는 말

수열합성법으로 혼입량이 각이한 혼합원자 SAPO-34분자채 즉 TiSAPO-34와 BSAPO-34분자채들을 합성하고 그것들의 구조특성을 평가하였다. 결과 Ti와 B가 SAPO-34분자채의 골격에 들어가고 이 혼합원자 SAPO-34분자채들이 SAPO-34분자채의 골격구조를 가지며 순도가 비교적 높고 결정화도가 비교적 좋다는것을 확증하였는데 이것은 이 분자채들이 MTO반응에 촉매로 리용될수 있다는것을 보여준다.

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] Y. Hirota et al.; Mater. Chem. Phys., **123**, 507, 2010.
- [4] F. Salehirad et al.; Catal. Commun., **5**, 359, 2004.
- [5] K. Y. Jung et al.; Appl. Catal., B **51**, 239, 2004.
- [6] L. Regli et al.; Phys. Chem., C **111**, 2992, 2007.

주제107(2018)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of SAPO-34 Molecular Sieves with Dopant of Ti and B

Pang Chol Jun, Han Un Chol

Mixed atom SAPO-34 molecular sieves with different amount of dopant, that is, TiSAPO-34 and BSAPO-34 molecular sieves were synthesized by hydrothermal method, and their frameworks were evaluated. The results testified that Ti and B entered the framework of SAPO-34 molecular sieve, the mixed atom SAPO-34 molecular sieves had the framework of SAPO-34 molecular sieve, the purity was comparatively high and the crystallinity was comparatively good. These molecular sieves can be used in the MTO reaction as the catalyst.

Key words: SAPO-34, titanium, boron