

활성탄고체산촉매의 제조

고광민, 리용철, 차승하

선행연구[1, 2]들에는 무기산화물에 기초한 여러가지 고체산촉매들이 알려져있으나 그 활성과 수명이 낮아 리용가치가 없다.

우리는 가격이 낮고 원천이 풍부한 버짚을 활성탄원료로 하고 그것의 탄화와 숄폰화 반응에 기초한 활성탄고체산촉매를 제조하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 98% 류산(화학순), 원료로는 버짚을, 기구로는 가열로, 자동온도기록장치를 리용하였다.

버짚의 불완전탄화에 의한 활성탄제조방법은 다음과 같다.

건조시킨 버짚을 1cm이하의 크기로 자른 후 충분히 건조시킨 다음 전기로에 넣고 질소기류속에서 일정한 시간 탄화하여 검은색활성탄을 얻었다.

활성탄고체산촉매는 다음의 방법으로 제조하였다.

불완전탄화된 활성탄 10g을 100mL의 98% 류산에 첨가하고 250°C에서 숄폰화시켰다. 다음 려과하여 류산을 회수한 다음 증류수로 세척하여 유리산을 완전히 제거하였다. 그리고 70°C에서 5h동안 건조시켜 검은색 활성탄고체산촉매를 제조하였다. 산염기적정법으로 활성탄고체산촉매의 숄폰기함량을 결정하였다.

실험 결과

1) 버짚의 불완전탄화에 미치는 인자들의 영향

탄화온도의 영향 질소기류속에서 탄화온도에 따르는 활성탄거뭉들과 산량변화는 표 1과 같다.

표 1. 탄화온도에 따르는 활성탄의 거뭉들과 산량변화

온도/°C	활성탄거뭉들/%	산량/(mmol·g ⁻¹)
250	41.6	1.00
300	30.4	2.12
350	28.3	2.31
400	20.1	1.22

초기원료량 100g, 탄화시간 1h

표 1에서 보는바와 같이 탄화온도가 높아질수록 활성탄거뭉들은 감소하며 400°C에서는 원료의 80%가 연소된다는것을 알수 있다. 그리고 산량을 평가한 결과 350°C에서 제일 높았다. 따라서 합리적인 탄화온도는 350°C이다.

탄화시간의 영향 탄화시간에 따르는 활성탄거뭉들과 산량변화는 표 2와 같다.

표 2. 탄화시간에 따르는 활성탄의 거둬물과 산량변화

탄화시간/h	활성탄거둬물/%	산량/(mmol·g ⁻¹)
1	30.4	2.34
2	24.4	1.87
3	18.2	0.91
4	12.3	0.51

초기원료량 100g, 탄화온도 300℃

표 2에서 보는바와 같이 탄화시간을 증가시키면 주어진 온도에서 활성탄거둬물은 계속 감소되며 4h부터는 원료의 88%가 기화된다는것을 알수 있다. 그리고 산량(—SO₃H의 치환량)을 평가한 결과 1h에서 제일 높고 그 이상에서는 작아졌다. 따라서 합리적인 탄화시간은 1h이다.

2) 활성탄의 술폰화반응에 미치는 인자들의 영향

반응온도의 영향 98% 류산을 촉매로 리용할 때 온도에 따르는 활성탄의 산량변화는 표 3과 같다.

표 3. 활성탄술폰화반응온도에 따르는 활성탄의 산량

술폰화반응온도/℃	산량/(mmol·g ⁻¹)
100	0.97
150	1.31
200	2.12
250	1.00

탄화온도 350℃, 탄화시간 1h, 98% 류산 : 활성탄=10 : 1, 술폰화반응시간 1h

표 3에서 보는바와 같이 술폰화반응온도가 높을수록 산량이 증가하다가 200℃에서 가장 높으며 그 이상에서는 감소하였다. 이것은 온도가 높으면 술폰화반응보다 류산에 의한 활성탄중 다핵방향족구조의 파괴과정이 우세하다는것을 보여준다. 따라서 합리적인 반응온도는 200℃이다.

반응시간의 영향 98% 류산을 촉매로 리용한 조건에서 반응시간에 따르는 산량변화는 표 4와 같다.

표 4. 반응시간에 따르는 산량

반응시간/h	산량/(mmol·g ⁻¹)
1	0.97
2	1.11
3	2.34
4	2.35
5	2.33

탄화온도 350℃, 탄화시간 1h, 98% 류산 : 활성탄=10 : 1, 술폰화반응온도 200℃

표 4에서 보는바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 산량이 증가하다가 3h에서는 2.34mmol/g이며 그 이상에서는 거의 변화가 없다. 따라서 합리적인 술폰화반응시간은 3h이다.

촉매량에 따르는 초산이소아밀의 거둬물변화 촉매량에 따르는 초산이소아밀의 거둬물변화는 표 5와 같다.

표 5. 촉매량에 따르는 초산이소아밀의 거둬들임률

촉매량/%	1	2	3	4	5	6	7
거둬들임률/%	10.4	20.1	65.4	77.5	80.1	79.7	80.4
반응온도 98℃, 반응시간 5h, 알콜과 초산의 물질량비 1:1.2							

표 5에서 보는바와 같이 일정한 조건에서 촉매량이 증가함에 따라 5%에서 제일 높고 그 이상에서는 약간 감소하였다. 그것은 촉매량이 증가함에 따라 촉매의 활성중심이 많아져 초산이소아밀의 에스테르합성반응이 빨라지기때문이다. 따라서 촉매량이 5%인 경우 초산이소아밀의 거둬들임률은 80%정도이다.

생성물의 확인 버짐으로 제조한 활성탄의 술폰화전과 후의 적외선투과스펙트르는 그림과 같다.

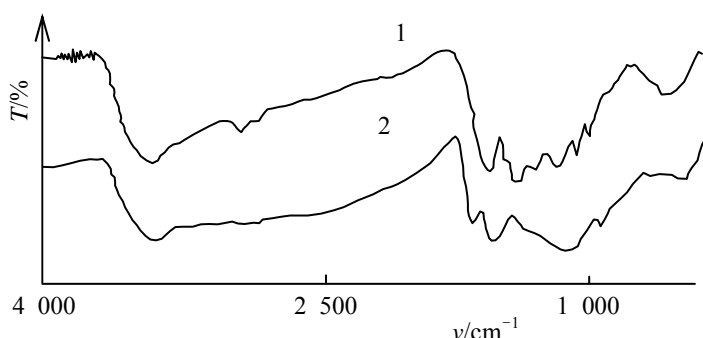


그림. 버짐활성탄(1)과 술폰화된 활성탄(2)의 적외선투과스펙트르

그림에서 보는바와 같이 술폰화전과 후에 1601cm^{-1} 에서 특징적인 흡수띠가 나타났는데 이것은 방향족고리의 C=C 2중결합의 신축진동흡수띠로서 고체촉매에 여전히 방향족고리의 골격구조가 존재한다는것을 말해준다. 술폰화후 시료의 1211 , 1032cm^{-1} 에서 흡수띠변화가 나타났는데 이것은 술폰기의 S=O결합의 비대칭신축진동과 신축진동으로서 술폰산기가 촉매에 수식되었다는것을 보여준다. 이외에도 1711cm^{-1} 에서 카르보닐기 C=O의 2중결합의 신축진동흡수띠가 나타났는데 이것은 술폰화반응과정에서 질은류산의 산화작용으로 방향족고리에 카르보닐기의 함량이 증가한다는것을 말해준다.

또한 3430cm^{-1} 은 시료의 히드록실기 O-H의 신축진동흡수띠이다. 그러므로 촉매의 표면에 -OH, -COOH와 -SO₃H 등 여러가지 산소기능단을 함유하고있으므로 촉매의 겉면 산성을 높여준다.

맺는 말

버짐을 300℃에서 1h동안 불완전탄화시킬 때 그것의 회수율은 30.4%이며 술폰화반응은 200℃에서 3h동안 진행시킬 때 산량은 2.34mmol/g으로서 제일 높다는것을 알수 있다.

참고 문헌

- [1] D, Zeng et al.; Applied Catalysis A : General, 469, 284, 2014.
- [2] A, Abbaszaadeh et al.; Energy Conversion and Management, 63, 138, 148, 2012.

Manufacture of the Activated Carbon Solid Acid Catalyst

Ko Kwang Min, Ri Yong Chol and Cha Sung Ha

We synthesized the activated carbon solid acid catalyst by sulfonation reaction of incompletely carbonized rice straw.

The rational reaction conditions are as follows: the carbonizing temperature is 300°C, the carbonizing time is 1h, the sulfonation temperature is 150°C and the sulfonation time is 3h.

Keywords: solid acid catalyst, activated carbon