

증기상 Beckmann 전이 반응에 대한 Aluminophosphate 분자체 (AlPO₄-5, SAPO-5, SAPO-11)의 촉매 특성

김 병주, 이 동화, 박 판욱, 권 성현, 윤 영삼
부산대학교 화학공학과

Catalytic Characteristics of Aluminophosphate Molecular Sieves (AlPO₄-5, SAPO-5, SAPO-11) for Vapor Phase Beckmann Rearrangement Reaction

B.Z. Kim, D.H. Lee, P.W. Park, S.H. Kwon, Y.S. Yun
Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

서론

나이론-6의 중간원료인 ϵ -Caprolactam의 현재 생산공정은 Cyclohexanone Oxime(Oxime)을 농황산과 용액반응 시키는 Beckmann 전이반응에 의해 Caprolactam을 생산하는 공정이 행하여지고 있다. 이 공정중 Anone의 Oxime화 반응공정에서 hydroxyl amine sulfate와 Oxime의 Beckmann전이 반응공정에서 농황산의 사용으로 인해 그에 따른 위험성과 장치의 부식은 물론 다량의 유안비료 부산물과 공해문제를 야기시키고 있다. 이를 해결하기 위해 고체산 분자체 촉매상에서 Aluminophosphate 계열(AlPO₄-5, SAPO-5, SAPO-11)을 사용하여 기상 Beckmann 전이반응을 수행하여 촉매의 반응특성을 조사하는데 목적이 있다.

이론

Cyclohexanone Oxime(Oxime)은 나이론-6의 중간원료인 ϵ -Caprolactam의 중요한 중간체로서 고체산에 의한 cyclohexanone oxime의 Beckmann 전이반응은 SiO₂-Al₂O₃[1], B₂O₃/SiO₂[2], B₂O₃/Al₂O₃[3], 및 제올라이트(ZSM-5)[4], mixed boron oxide[11], metal phosphate[5-7], modified zeolites[8-10] 및 AlPO₄-TiO₂ 상[11]에서 기상반응으로 연구가 되어 오고 있다. 지금까지 여러 촉매들에 의해 진행되어 온 기상 Beckmann 전이반응의 가장 큰 문제는 촉매표면에서의 coking 현상으로 인해 열화가 진행되어 촉매의 수명이 짧아진다는 것이다[1-12]. 제올라이트의 산성도, 형상선택성, 산성점의 세기와 여러 가지 금속의 동형치환(isomorphous substitution)에 의한 개질 제올라이트는 그 골격구조의 균일한 세공과 더불어 proton acid(Brønsted)와 Lewis acid에 의해 촉매반응에 중요한 역할을 한다. Oxime의 Beckmann 전이반응에서 TS-1이 현재까지 가장 우수한 촉매로 입증되고 있으나 TS-1도 역시 촉매의 수명이 짧다는 단점을 가지고 있다. 산성을 가지는 TS-1과 세공크기가 거의 같은 AlPO₄-5와 SAPO-5 그리고 기공의 크기와 촉매의 산성도 중 어느 것에 더 영향을 받는지를 알아보기 위해 SAPO-5보다는 기공의 크기가 작고 산성도가 좀 더 센 SAPO-11을 합성하고 촉매의 특성을 관찰한 다음 이들 촉매를 사용하여 기상 Beckmann 전이반응에 적용할 수 있는 촉매성능을 조사하였다.

실험

촉매는 200ml Teflon용기가 든 stainless steel 가압부(autoclave)에 aluminum source로 pseudoboehmit, silica source로 fumed silica, organic

template로 tri-n-propylamine(Pr_3N), water을 적당한 조성비로 넣고 slurry화시킨다. Nitric acid(HNO_3)를 서서히 첨가하면서 PH를 3.3-3.5로 맞춘다. 최종적으로 이 가압부를 oven에 넣고 $150^\circ\text{C} \sim 175^\circ\text{C}$ 에서 15~48시간 동안 자연발생적인 압력에서 수열 반응시킨다. 합성된 생성물을 증류수로 여러 차례 세척한 다음 여과하여 진공 하에서 10시간 동안 건조시킨다. 반응에 촉매로 사용하기 위해 O_2 를 10ml/min의 속도로 흘려 보내면서 600°C 에서 4시간 동안 하소시킨다. 결정성 생성물은 문헌에 소개된 XRD pattern과 비교해서 확인하였다[13,14]. 촉매는 네분류; $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{SAPO-5}(0.2\text{SiO}_2)$, $\text{SAPO-5}(0.2\text{SiO}_2)$, SAPO-11 로 제조하였다. 제조된 촉매들의 구조와 결정성을 확인하기 위해 XRD(Rigaku D MAX II A)를 사용하였고 X-ray source로는 $\text{CuK}\alpha$ radiation을 이용하였고 결정 크기와 모양을 살펴보기 위해 주사현미경(SEM, Jeol JSM-840)을 사용하였으며, 촉매의 구조를 확인하고 산 특성을 조사하기 위하여 IR(Shimadzu)을 사용하였다. 또한, 산 특성을 조사하기 위하여 암모니아 승온탈착실험(TPD, Temperature Programmed Desorption)을 행하였다. 직경이 1/2" tube 반응기에 촉매 0.2g를 채운 다음 400°C 에서 공기 흐름 하에 1시간 동안 전처리시킨 후, 상온에서 운반기체 He를 사용하여 암모니아를 포화될 때까지 흡착시킨 후 촉매층의 온도를 100°C 로 올려 1시간동안 유지시킴으로써 물리 흡착된 암모니아를 탈착시켰다. 그런 다음 100°C 에서 600°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 올리면서 탈착실험을 행하였다. 운반기체인 He는 50cc/min의 유속으로 흘렸으며, 탈착된 암모니아는 GC(Ohkura)의 TCD로 분석하였다.

반응물인 Cyclohexanone oxime은 Benzene에 6wt%로 녹인 후 Syringe pump(ISCO 260D)를 통하여 미량씩 연속적으로 주입하고 WHSV를 $1.2 \sim 3.4\text{hr}^{-1}$ 로 바꾸면서 evaporater에서 150°C 로 미리 예열시켜 $270 \sim 340^\circ\text{C}$ 의 온도에서 반응시켰다. 반응생성물인 Caprolactam과 다른 부산물들은 출구에 4°C 의 trap를 설치, 회수하여 불꽃 이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래프(Tracor 540)를 사용하여 분석을 실시하였고, 이 때 사용한 칼럼은 0.32×60 AT-1 capillary(Alltech)칼럼이다.

결과 및 검토

NH_3 TPD결과 산세기와 산량은 $\text{SAPO-11} > \text{SAPO-5} > \text{AlPO}_4\text{-5}$ 순으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 SAPO-5의 경우 중간정도의 산세기(TPD실험에서 $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 에서 탈착되는 산점)는 SAPO-5(0.2)가 SAPO-5(0.4)보다 조금 더 큰 것을 확인할 수 있었다. IR결과에서 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 는 전기음성도의 차이에 의한 약한 산점만을 가지고 있고 Lewis산은 존재하지 않음을 나타내었고, SAPO-11은 다른 촉매에 비해 큰 산점을 보유하고 있음을 확인할 수 있었다. IR 분석결과는 NH_3 TPD결과와 일치함을 알 수 있었다.

Beckmann 전이반응 결과 $\text{AlPO}_4\text{-5} < \text{SAPO-5} < \text{SAPO-11}$ 의 순으로 산점이 큰 정도에 따라 oxime의 전화율과 lactam의 선택도가 증가하는 것을 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가함으로써 모든 촉매상에서 oxime의 전화율과 lactam의 선택도가 증가하는 것을 나타내었다[Fig-1]. SAPO-5에서 Si함량에 따라 산량과 산세기가 커짐으로서 oxime의 전환율은 증가하였지만 lactam의 선택도는 약간 감소함을 보여주었다[Fig-2]. WHSV가 증가함에 따라 5계열 분자체는 oxime의 전환율이 감소하고 lactam의 선택도는 증가함을 알 수 있었다. 그러나 SAPO-11은 5계열 분자체와 반대의 경향을 보여주었다. SAPO-11이 5계열 분자체들보다 촉매성능이 우수하므로 Beckmann 전이반응

은 기공의 크기보다 산성도에 더 큰 영향을 받는다.

참고문헌

1. O. Immuel, H.H. Schwarg, H. Starke and W. Swodenk: Chem. Eng. Ind. tech., 56, 612(1984).
2. S. Sato, K. Urake, and Y. Izumi: J. Catal., 102, 99(1986).
3. S. Sato, S. Hasebe, H. Sakurai, K. Urabe, and Y. Izumi: Appl. Catal., 29, 107(1987).
4. H. Sato, K. Ishii, K. Hirose, and Y. Nakamura: Stud. Surf. sci. catal., 28, 755(1986).
5. J. Haber and V. Szybalska: Discuss. Faraday Soc., 72, 263(1981).
6. A. Costa, P. M. Deya, J. V. Sinisterra and J.M.M Marinas: Can. J. Chem., 58, 1266(1980).
7. A.Costa, P. M. Deya, J. V. Sinisterra and J.M.M Marinas: Afinidad, 38, 225(1981).
8. T. Takahashi, K. Ueno and T. Kai: Can. J. Chem. Eng., 69, 1096(1991).
9. A. Thangaraj, S. Sivasonker and P. Ratnasamy: J. Catal., 137, 252(1992).
10. W.F. Hoelderich: Stud. Surf. Sci. Catal., 46, 194(1989).
11. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A.Garcia, D. Luna, J.M. Marinas and M.S. Moreno: Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III, 615(1993).
12. H. Sato., K. Hirose, M. Kitamura and Y. Nakamura: Stud. Surf. Sci. Catal., 49, 1213(1989).
13. S.T. Wilson, B.M. Lok and E.M. Flanigen: U.S. Pat. 4,310,440(1982).
14. D. Atkinson and G. Curthoys, J. Phys. Chem., 84, 1358(1980).

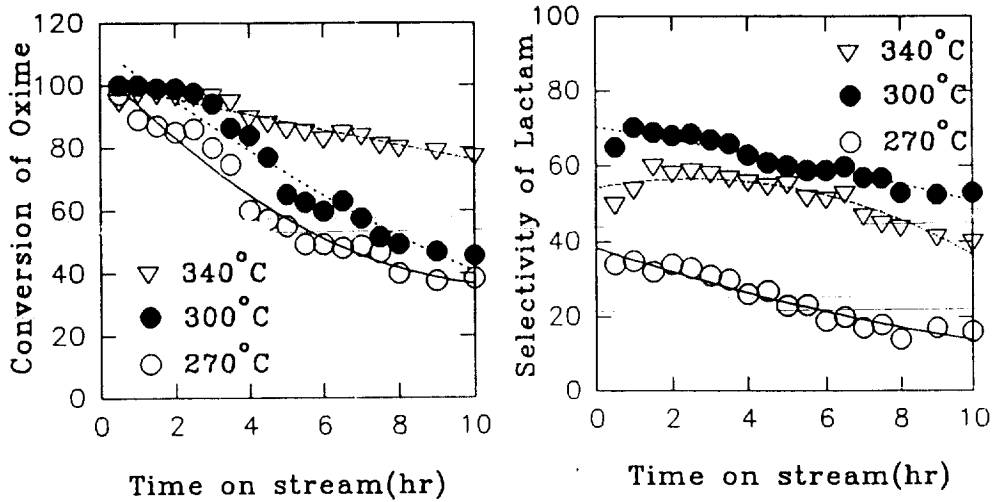


Fig-1. Conversion of oxime and selectivity of lactam with temperature over SAPO-11 catalyst. (WHSV = 2.4^{-1})

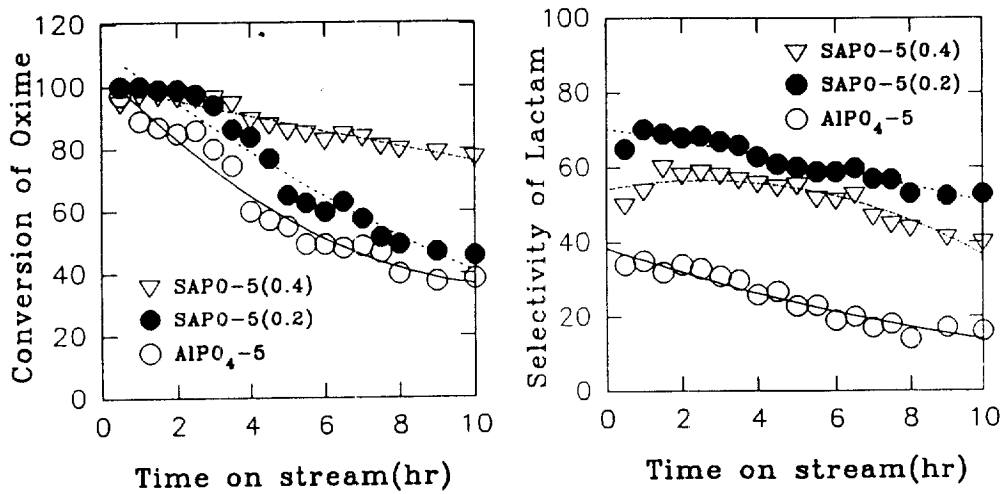


Fig-2. Conversion of oxime and Selectivity of lactam with Si content at 340°C . (WHSV = 2.4hr^{-1})