

큰 기공 제올라이트에서 에탄올의 아민화반응

전희영, 전성희, 이천재, 신채호*

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12

(2008년 6월 17일 접수 2008년 6월 19일 채택)

Amination of Ethanol over Large Pore Zeolites

Hee-Young Jeon, Seong-Hee Jeon, Cheon-Jae Lee, Chae-Ho Shin*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University
12 Gaeshin-dong, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received for review June 17, 2008; Revision accepted June 19, 2008)

요 약

12-고리를 갖는 큰 기공 제올라이트인 H-모더나이트, H-베타, H-Y상에서 에탄올 아민화반응에 의한 디에틸아민합성반응을 수행하였다. 사용된 큰 기공 제올라이트의 Si/Al 비 증가는 강산점의 감소를 가져왔으며 이 강산점의 세기는 아민으로의 생성 증가와 관련지을 수 있었다. 다차원 채널 형태를 갖는 H-베타, H-Y 제올라이트는 큰 등지 부피와 낮은 산점세기로 인해 에탄올의 이량화반응에 의한 디에틸에테르의 생성을 촉진하였다. 직선 기공 채널 형태를 갖고 있는 H-모더나이트 제올라이트는 정밀화학 중간체로 널리 쓰이는 모노, 디에틸아민 합성에 적합하였다.

주제어 : 에탄올, 아민화반응, 에틸아민, 제올라이트, H-모더나이트, H-베타, H-Y

Abstract : The catalytic properties of large pore zeolite (mordenite, beta, and Y) with 12-membered rings were comparatively evaluated in the synthesis of diethylamines from ethanol amination. The number of strong acid sites, which obviously promoted the formation of mono- and diethylamines, was decreased with the increase of Si/Al ratio of the zeolites that were used. H-beta and H-Y zeolites with multidimensional pore channels favorably formed diethylether by the dimerization of ethanol, due to their large cage volumes and low acid strength. On the other hand, H-mordenite which has one dimensional straight channel was shown to be suitable for the formation of mono- and diethylamine which are well known as the useful intermediates of fine chemicals.

Key words : Ethanol, Amination, Ethylamines, Zeolite, H-Mordenite, H-Beta, H-Y

1. 서 론

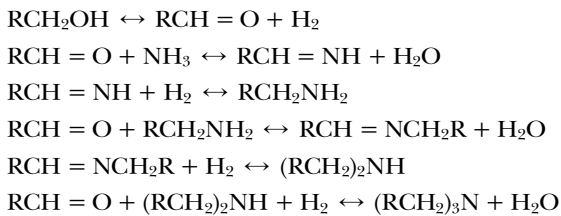
상업적으로 에틸아민(Ethylamines, EAs)은 반응물인 에탄올(C_2H_5OH , EtOH)과 암모니아(NH_3)를 무정형 실리카-알루미나 촉매 또는 제올라이트의 형상 선택성을 이용하여 400°C 이상, 20 bar 이상의 반응조건에서 제조하며 생성물로 모노에틸아민(Monoethylamine, MEA), 디에틸아민(Diethylamine, DEA), 트리에틸아민(Triethylamine, TEA)을 얻게 된다[1]. 에

틸아민은 정제화학제품 생산의 중간체로서 널리 사용되고 있으며, 그 중에서 모노에틸아민은 제초제, 부식 억제제 합성과 섬유산업에서 주로 사용되고, 디에틸아민은 고무공정에서 사용되는 화학제품이나 제약, 에폭시 경화제 합성에 이용된다. 그리고 트리에틸아민은 섬유 처리 화학제품, 살충제, 항생제 생산에 주로 이용된다[2,3]. 아민 중에서 가장 널리 쓰이는 메틸아민류 제조에는 작은 기공을 갖는 8-고리 기공 제올라이트가 주로 사용된다[4-6].

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : chshin@chungbuk.ac.kr

일반적으로 실리카-알루미나 촉매를 사용하면 열역학적 평형값에 가까운 세 종류의 에틸아민이 제조된다. 하지만 제올라이트 촉매의 형상선택성을 이용하여 에틸아민을 제조하면 특정 아민의 선택성을 높여 제조할 수 있다. 높은 비표면적과 열적 안정성, 이온 교환능, 기공 크기의 일정성, 산점 세기의 조절 가능성 등의 특징을 갖는 제올라이트는 에틸아민 합성에 아주 적합한 촉매라고 할 수 있으며, 특히 분자체가 갖고 있는 기공 크기의 일정성은 생성물의 선택도에 결정적인 영향을 주기 때문에 에틸아민 중에 가장 널리 사용되는 DEA의 선택성 향상을 목표로 하는 반응에 아주 적합하다고 보고되고 있다 [4,5]. 제올라이트 외에도 코발트 또는 니켈 산화물을 사용하는 것도 보고된 바 있다[7,8] 에탄올의 아민화반응 이외에도 에틸아민을 제조하는 방법으로는 아세트니트릴의 수소화반응에 의한 방법도 제시되고 있다[9-13].

일반적인 아민합성반응은 다음과 같이 기술할 수 있다. 여기서 R은 H 또는 알킬기를 의미한다[4].



본 연구에서 사용된 분자체는 큰 기공을 갖는 제올라이트 중에서 대표적인 모더나이트 (MOR), 베타 (BEA), Y (FAU) 제올라이트로 이 중에서 MOR 제올라이트는 12-고리 기공 6.5 x 7.0 Å, 8-고리 기공 2.5 x 5.7 Å의 채널로 구성되어 있으며, BEA 제올라이트는 기공이 2차원 구조로 6.6 x 6.7 Å, 다른 1차원 형태의 5.6 x 5.6 Å 채널의 서로 12-고리 기공을 갖고 있으며, FAU 제올라이트는 12-고리 기공 7.4 x 7.4 Å의 크기를 갖는 3차원 채널 구조로 형성되어 있다[14].

본 연구에서는 에틸아민 합성반응에서 적절한 큰 기공 제올라이트(MOR, BEA, FAU)상에서 기공 크기와 등지 부피 크기에 따른 반응 특성을 살펴보고, 특히 MEA와 DEA의 선택도 변화에 대해 살펴보았다. 사용된 제올라이트 촉매의 물리화학적 특성을 이해하기 위해서 X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD), 질소흡착을 이용한 비표면적 및 기공부피 측정, ²⁷Al MAS 핵자기공명 (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, MAS MMR), 암모니아 승온탈착(NH₃-Temperature Programmed Desorption, NH₃-TPD) 실험 등의 특성분석을 실시하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

실험에 사용된 모든 제올라이트 촉매 중에서 암모늄 또는 Na-형태의 MOR, FAU 제올라이트는 PQ 또는 Tosoh에서 구입하여 사용하였다. BEA 제올라이트는 합성과정에 따라 테프

론으로 만들어진 45 mL 고압용기에서 합성하였다[5]. 구매 또는 합성한 알루미늄노규산 산화물 형태의 제올라이트는 H-형태의 제올라이트 형태로 변환시켜 반응에 사용하였다. BEA 제올라이트 제조에 사용된 구조유도물질(Structure-Directing Agent, SDA)인 유기화합물을 제올라이트의 기공으로부터 제거하기 위해서 공기 중에서 550°C에서 8시간 동안 소성시켰다. 암모늄 형태의 제올라이트로 이온교환하기 위하여 1.0 몰 농도의 NH₄NO₃ 용액(1.0 g 제올라이트 당 100 mL 용액)에 두 번 환류시킨 후 암모늄 형태의 제올라이트를 제조하였다. 제조된 암모늄 형태의 제올라이트는 550°C에서 4시간 동안 소성하여 H-형태의 제올라이트로 제조하여 반응에 사용하였다. 제조된 H-제올라이트 뒤의 숫자는 Si/Al 몰비를 나타낸다.

2.2. 실험방법

에탄올을 아민으로 전환하기 위한 아민화반응은 내부 직경 1 cm인 석영 고정층 반응기로 상압 하에서 실행하였다. 반응 전에 H-형태의 제올라이트 촉매는 헬륨 (50 cm³min⁻¹) 분위기 하에서 500°C로 1시간 동안 전처리한 후 촉매층을 반응온도 350°C로 유지시켰다. 에탄올의 부분압은 4 kPa로 고정하고, 암모니아와 에탄올의 몰비를 3 (NH₃/EtOH = 3)으로 하였으며, 헬륨을 혼합하여 총 유량을 50 cm³·min⁻¹로 고정하고, 350°C의 반응온도에서 0.1 g의 촉매를 사용하였다. WHSV (Weight hourly space velocity)로 환산하면 2.46 h⁻¹이다. 암모니아와 헬륨은 유량조절기(Mass Flow Controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하여 조절하였고 에탄올은 포화기를 통하여 일부의 헬륨과 함께 반응장치에 주입하였다. 반응생성물은 CP-Volamine capillary column(60 m x 0.32 mm)이 장착된 on-line Varian 3800 기체크로마토그래프를 통해 불꽃이온검출기(Flame Ionization Detector, FID)로 분석하였으며, 반응생성물의 첫 번째 분석 시점은 반응물이 주입되고 5 분이 지난 후로 하였다. 전체적인 반응물의 전환율은 에탄올의 몰 소비량에 준하였으며, 에탄올에서 에틸아민으로의 전환은 디에틸에테르(Diethylether, DEE)와 반응물인 에탄올을 제외한 모든 반응생성물의 탄소비를 기준으로 계산하였다. 각 아민 물질의 선택도는 총 에틸아민 생성에 대한 각 아민 물질의 탄소비를 이용하여 구하였다. DEE의 선택도는 부산물인 DEE를 포함한 모든 반응생성물의 총합에 대한 DEE의 몰 비를 계산하여 얻었다[2].

2.3. 촉매의 특성분석

전처리 후 촉매의 결정성 변화를 살펴보기 위해 Siemens D-5005 기기를 사용하여 XRD 분석을 하였다. 액체질소 온도 하에서 질소흡착으로 Micromeritics사의 ASAP 2405를 사용하여 P/P₀ = 0.002~0.03 범위 내에서 측정된 값으로 비표면적을 구하였고, t-plot을 이용하여 미세기공부피를 측정하였다. 산점 세기를 관찰하기 위하여 Micromeritics AutoChem II 2920를 사용하여 NH₃-TPD 실험을 수행하였다. 500°C He 분위기에서 1시간 전처리 후 10% NH₃/He을 30 cm³·min⁻¹유량으로 80°C에서 30분 흡착시킨 후 동일 온도에서 50 cm³·min⁻¹유량으로 헬륨을 흘리며 더 이상의 물리흡착된 암모

니아가 검출되지 않은 상태에서 700°C 까지 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 속도로 승온하여 열전도검출기(Thermal Conductivity Detector, TCD)를 이용한 NH_3 -TPD를 수행하였다. 제올라이트 구조 내의 알루미늄 결합상태를 알아보기 위해 4-mm double-resonance Bruker MAS 탐침이 장착된 Bruker Avance 500 MHz NMR 분광기를 이용하였다. ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼은 ^{27}Al 진동수 130.325 MHz 에서 회전속도는 12.0 kHz을 사용하여 얻어졌다. 스펙트럼은 약 3000 펄스 전이정도를 수행하였고, 조건은 $\pi/4$ rad 5.00 μs 의 펄스길이와 recycle delay는 1.0 s 였다. ^{27}Al 화학적 옮김의 기준치로서 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 용액을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 특성분석

사용된 알루미늄노규산 산화물 분자체의 특성분석을 위하여 XRD, 질소흡착을 통한 비표면적 측정, 제올라이트 내의 알루미늄 상태 확인을 위한 고체상태 ^{27}Al MAS NMR, NH_3 -TPD 실험을 수행하였다.

본 반응에 사용된 분자체 중에서 H-형태의 MOR, BEA, FAU 제올라이트의 대표적인 XRD 형태를 Figure 1에 나타냈다. H-형태의 제올라이트 분자체의 XRD 형태는 불순물이 관찰되지 않은 상태로 문헌과 일치하였다[6]. 본 연구에서 사용된 범위 내의 Si/Al 비가 달라져도 전체적인 XRD 형태에는 영향을 미치지 않았다.

에탄올의 아민화반응에 사용된 H-형태의 MOR, BEA, FAU 제올라이트의 비표면적 및 기공부피를 Table 1에 정리하였다. HMOR 제올라이트에서는 Si/Al 비가 8에서 110 범위 내에서 비표면적 및 미세기공 부피는 전체적으로 큰 변화가 없는 $550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 값을 나타냈다. HFAU 제올라이트는 12-고리 기공의 채널이 교차하는 3차원 구조로 커다란 둥지를 갖고 있기 때문에 다른 MOR, BEA 제올라이트 보다 비교적

Table 1. Topology of zeolite catalysts used in this study

Sample	IZA code	Channels
HMOR	MOR	[001]12 6.5 x 7.0* \leftrightarrow [001]8 2.6 x 5.7***
HBeta	BEA	<100>12 6.6 x 6.7** \leftrightarrow [001]12 5.6 x 5.6*
HY	FAU	<111>12 7.4 x 7.4***

높은 비표면적 및 세공 부피를 갖고 있다. FAU 제올라이트도 MOR 제올라이트와 유사한 경향으로 Si/Al 비가 변화해도 비표면적 및 세공 부피는 $840 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 일정한 값을 보여 주었다. 하지만 BEA 제올라이트의 경우 Si/Al 비가 9 일 때의 비표면적 및 세공부피는 Si/Al 비가 110인 경우 보다 각각 약 10% 감소한 $565 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 을 나타냈다[7]. MOR 제올라이트의 비표면적 및 미세기공부피가 낮은 값을 보이는 것은 12-고리 기공 채널로 연결된 3차원 구조를 갖는 BEA, FAU 제올라이트보다 기공 채널이 12-고리 구조가 직선 구조로 하나만 존재하고 12-고리 중간에 8-고리 구조가 포켓 형태로 존재하는 구조의 특이성에 기인하는 것으로 보인다.

Figure 2는 에탄올의 아민화반응 전·후의 HMOR10 제올라이트의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼을 보여주고 있다. 반응 전의 HMOR10 제올라이트는 공기 중에서 550°C 에서 4시간 소성한 제올라이트로 화학적 옮김 값이 0 및 55 ppm을 갖는 두 개의 피크가 나타났다. 0 ppm 부근의 피크는 팔면체 배위구조 알루미늄, 55 ppm 근처의 피크는 사면체 배위구조 알루미늄으로 기존 문헌의 결과와 잘 일치한다[16]. 이 결과로부터 알 수 있는 것은 HMOR 제올라이트에 존재하는 모든 알루미늄이 제올라이트 구조내의 사면체 위치에 모두 존재하는 것은 아니며, 일부는 소성 또는 수처리에 의한 탈알루미늄으로 인해 사면체 배위구조에서 벗어나 팔면체 배위구조로 존재하게 된다. 소성 후에 존재하는 팔면체 배위구조 알루미늄은 암모

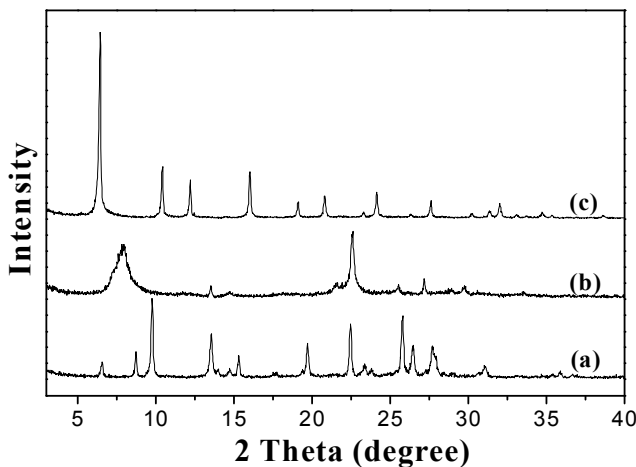


Figure 1. Typical powder XRD patterns of (a) H-mordenite (MOR, Si/Al = 10), (b) H-beta (BEA, Si/Al = 10.5) and (c) H-Y (FAU, Si/Al = 15) zeolites used in this study.

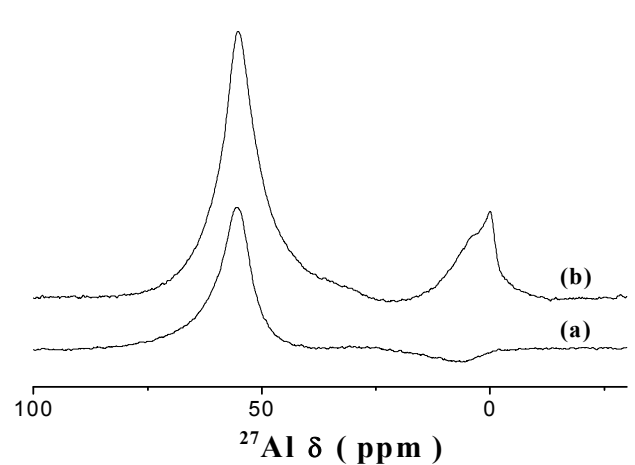


Figure 2. ^{27}Al MAS NMR spectra of (a) H-MOR (Si/Al = 10) after ethanol amination at 350°C and (b) H-MOR before reaction.

Table 2. BET surface area and micropore volume of H-form zeolites used in the ethanol amination

Sample	Si/Al ratio	SBET (m ² g ⁻¹)	Micropore volume (cm ³ g ⁻¹)
HMOR8	8	550	0.21
HMOR10	10	556	0.21
HMOR17	17	555	0.21
HMOR110	110	567	0.21
HBEA9	9	698	0.19
HBEA11	11	662	0.18
HBEA27	27	620	0.17
HBEA110	110	565	0.16
HFAU15	15	841	0.27
HFAU30	30	846	0.27
HFAU180	180	845	0.27

니아와 같은 환원성 기체 존재 시에는 다시 사면체 배위구조의 형태로 돌아가게 된다[3,17]. 이와 같은 팔면체 배위구조 알루미늄은 산화물 형태의 Al₂O₃와는 구별되는 제올라이트의 구조상 알루미늄으로 Si-O-Al의 부분적인 가수분해반응에 의한 것으로 구별할 수 있다.

아민화반응에 사용된 제올라이트 중에서 대표적인 HMOR (Si/Al = 10, 16.7과 110), HBEA (Si/Al = 8, 12.5와 25) 제올라이트의 NH₃-TPD 결과를 Figure 3에 나타냈다. FAU 제올라이트는 강산점을 갖지 않는 것으로 알려져 있어 문헌치를 참고하였다[18]. Figure 3에서 보는 것과 같이 150°C 부근의 약산점과 300°C 이상의 강산점으로 구별되는 두 종류의 피크가 관찰되었다. HBEA와 HMOR 제올라이트는 각각 300과 500°C 부근에서 강산점이 관찰되는데, 이것은 HMOR 제올라이트가 HBEA 제올라이트 보다 더 강한 산점이 존재한다는 것을 의

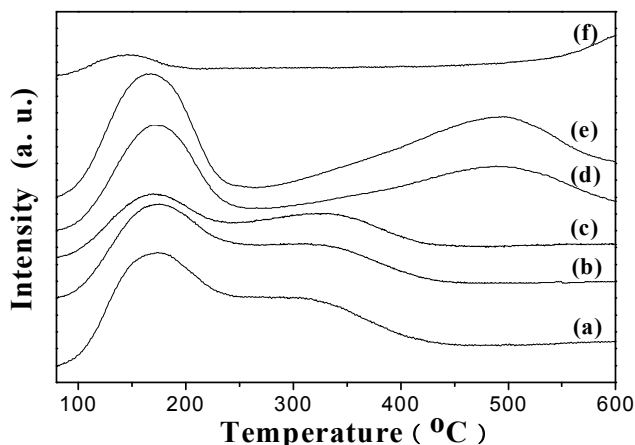


Figure 3. NH₃-TPD profiles of H-beta (BEA) and H-mordenite (MOR) zeolites with different Si/Al ratios: (a) HBEA8, (b) HBEA12.5, (c) HBEA25, (d) HMOR10, (e) HMOR16.7 and (f) HMOR110.

미한다. Si/Al 비가 감소하는 것은 Si-O-Al 구조상에서 알루미늄의 양이 감소하는 것을 나타내며, 브린스테드 산점의 양이 감소하기 때문에 두 번째 강산점을 나타내는 피크의 크기가 감소하게 된다[18]. 특히 HBEA 제올라이트에서 Si/Al 비가 110인 제올라이트에서는 강산점 피크가 거의 관찰되지 않았다. 이것은 알루미늄 양이 낮은 상태에서는 강산점이 거의 없기 때문에 해석할 수 있다.

3.2. 에틸아민 합성

3.2.1. 제올라이트 기공 크기에 따른 에틸아민 합성

Si/Al 비가 비슷한 MOR, BEA, FAU 제올라이트 상에서 에탄올 아민화반응이 정상상태에 도달한 후의 전환율 및 선택도 변화를 Table 3에 나타냈다. 전환율 측면에서는 산점이 제일 낮고, 제일 큰 슈퍼등지가 존재하는 FAU 제올라이트가 가장 높은 전환율을 보여주었다. 하지만 이러한 높은 전환율은 아민으로의 전환보다는 에탄올의 이량화반응에 의해 DEE가 주로 생성되는데 기인한다. 이러한 높은 에탄올 전환율은 각각의 제올라이트가 갖는 등지 부피에 의존한다고 할 수 있다. 입구 기공크기가 7.4 Å인 3차원 구조의 FAU 제올라이트는 소탈라이트 등지로 연결되는 슈퍼등지를 가지고 있으므로 두 분자의 에탄올이 한 분자의 DEE로 이량화할 수 있는 충분한 공간이 있기 때문으로 여겨진다. 상대적으로 직선 모양의 1차원 I2-고리 기공을 갖는 MOR 촉매는 에탄올 2 분자가 이량화되기에는 부족한 공간으로 DEE 생성이 매우 어려워진다고 할 수 있다. BEA 제올라이트는 MOR, FAU 중간 크기의 등지 부피를 갖게 되어 중간 값의 DEE 선택도를 보여주고 있다. 상대적으로 비슷한 Si/Al 비를 갖는 제올라이트 중에서 HBEA 제올라이트가 HMOR 제올라이트 보다 높은 전환율을 가지는 것은 DEE로의 전환율이 22에서 49%까지 높은 데 기인하는 것이다.

아민으로의 가장 높은 전환율 보이는 제올라이트는 MOR로서 아민으로의 선택도 향상은 강산점이 있는 제올라이트가 유리하다는 것을 의미한다. 전체적으로 아민으로의 선택도는 MOR, BEA, FAU 순으로 나타나며 DEE로의 선택도는 역순으로 나타난다. 이는 강산점의 존재한다는 것은 아민으로의 선택성이 유리하며 DEE로의 선택성은 약산점이 유리하다는 것을 의미한다.

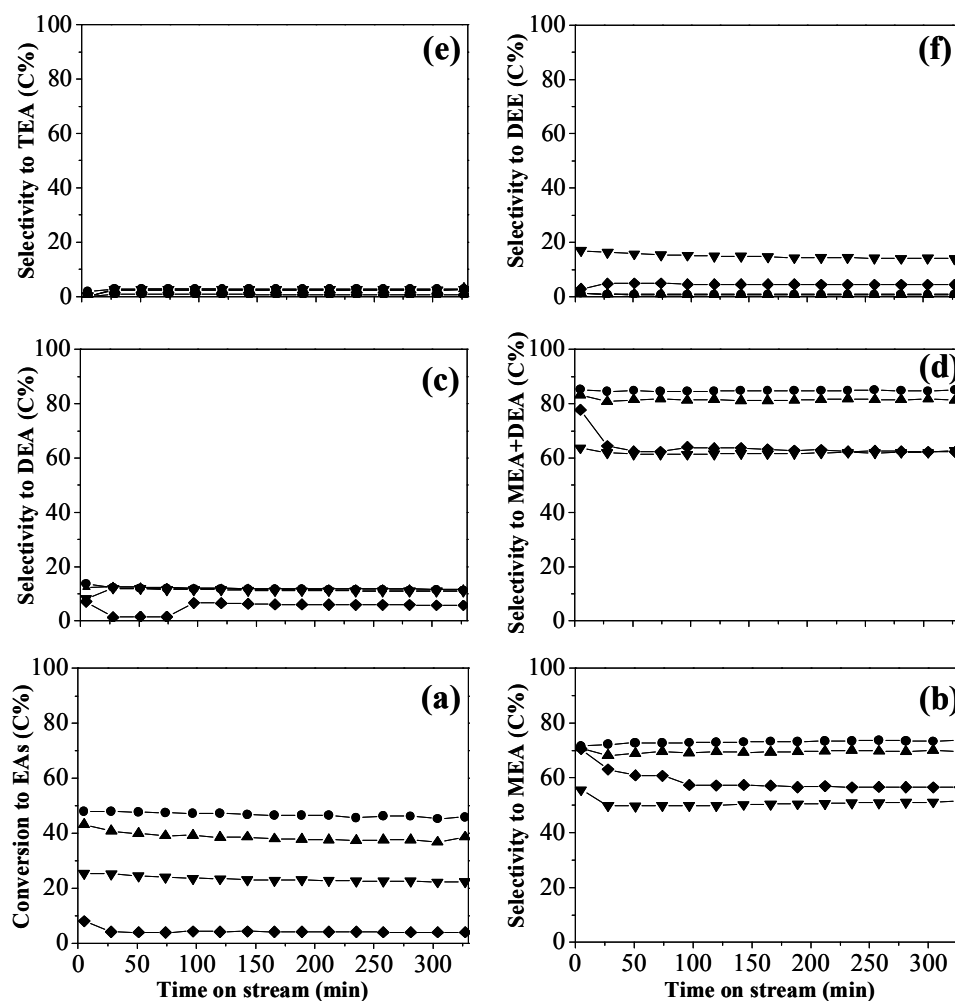
3.2.2. HMOR 제올라이트 상에서 에틸아민의 합성

아민으로의 선택도가 우수하였던 HMOR 촉매상에서 다양한 Si/Al 비에 따른 촉매활성의 영향을 살펴보기 위해 Si/Al 비가 7.5, 10.0, 16.7, 110.0 인 HMOR를 이용하여 에탄올 아민화반응을 수행하였다(Figure 4). 반응시간 6시간까지 촉매의 활성저하는 관찰되지 않았다. 정상상태에 도달한 6시간 후의 에탄올 전환율 및 아민의 선택도를 Table 3에 정리하였다.

전환율 측면에서는 Si/Al 비가 가장 낮은 HMOR7.5 제올라이트 촉매가 가장 높은 전환율 및 MEA으로의 선택도가 가장 높게 나타났다. HMOR110인 경우는 높은 Si/Al 비로 인해 산점의 부족으로 에탄올 전환율이 매우 낮았지만 MEA로의 선택도는 57%로 높은 값을 나타냈다. 이러한 에탄올의 높은 전환율은 암모니아 승온탈착 실험에서 관찰되는 500°C 부근의

Table 3. Steady-state conversion and product distribution from synthesis of ethylamines over HMOR, HBEA, and HFAU zeolites with different Si/Al ratios at 350°C, WHSV = 2.46 h⁻¹, and NH₃/EtOH = 3

Sample	EtOH conversion (mol%)	Conversion to EAs (C%)	Selectivities to EAs (C%)				Selectivity to DEE (mol%)
			MEA	DEA	MEA+DEA	TEA	
HMOR7.5	52.6	46.6	73.3	11.6	84.9	2.7	0.7
HMOR10.0	44.7	38.0	69.3	11.9	81.2	2.3	0.9
HMOR16.7	37.6	23.0	50.4	11.2	61.6	2.6	14.7
HMOR110	6.6	4.2	57.1	6.1	63.2	0.7	4.6
HBEA9	66.8	41.9	42.5	18.9	61.4	5.5	22.2
HBEA11	42.7	25.2	35.9	17.6	53.5	8.1	26.5
HBEA27	32.0	12.9	23.1	12.4	35.5	8.1	48.8
HBEA110	15.4	11.5	69.7	9.7	79.4	0.9	8.7
HFAU15	66.4	15.4	24.7	6.4	31.1	0.7	61.3
HFAU30	27.3	13.9	51.3	9.3	60.6	0.5	28.4
HFAU180	1.5	0.6	40.1	-	40.1	-	-

**Figure 4. Ethanol amination as a function of time on stream over HMOR zeolites with different Si/Al ratios; HMOR7.5 (●), HMOR10 (▲), HMOR16.7 (▼), and HMOR110 (◆) at 2.46 h⁻¹ WHSV, and NH₃/EtOH = 3. (a) Conversion to EAs, and selectivities to (b) MEA, (c) DEA, (d) MEA+DEA, (e) TEA, and (f) DEE.**

강산점 양과 비례한다. MEA, DEA, TEA 순으로 진행되는 시리즈 반응의 마지막 단계인 DEA로의 선택도는 HMOR7.5, 10, 16.7 제올라이트에서 거의 균일하게 11%, TEA로의 선택도는 Si/Al 비와 관계 없이 모든 HMOR 제올라이트에서 3% 이하의 낮은 값을 보여 주었다. 이것은 생성된 MEA가 암모니아와 반응하여 DEA로, 다시 DEA가 암모니아와 반응하여 TEA로 갈 수 있는 충분한 공간이 존재하지 않으므로 더 이상의 시리즈 반응이 진행되지 않는 것으로 해석된다. 이러한 현상은 에탄올의 이량화반응에 의해 생성되는 DEE 수치가 낮은 것과는 일치한다고 볼 수 있다. 이러한 MEA로의 높은 선택도는 직선형태의 12-고리 기공의 채널 구조에 의한 것으로 DEA, TEA, DEE의 생성을 억제함으로써 가능하다고 할 수 있다.

3.2.3. HBEA 제올라이트 상에서 에틸아민 합성

비슷한 Si/Al 비를 갖는 HMOR 제올라이트 보다 높은 에탄올 전환율을 보였던 HBEA 촉매를 이용하여 Si/Al 비에 따른

촉매활성의 영향을 살펴보기 위해 Si/Al 비가 8.0, 12.5, 25.0, 100.0 인 HBEA 제올라이트 상에서의 반응을 진행하여 그 결과를 Table 3과 Figure 5에 나타냈다. HMOR 제올라이트와 같이 반응 시간 6시간 동안 촉매의 활성저하는 관찰되지 않았다. Si/Al 비가 9, 10.5, 27로 증가함에 따라 에틸아민으로의 전환율과 MEA, DEA로의 선택도는 같은 경향으로 감소하였으며 상대적으로 DEE로의 선택도는 증가하였다. Si/Al 비의 증가는 강산점 감소로 인해 아민으로의 선택도가 같은 경향으로 감소하였으며 HMOR 제올라이트 보다 상대적으로 큰 등지 부피를 갖고 있으므로 에탄올의 이량화반응에 의한 DEE로의 선택도가 산점 감소와 더불어 최대 49%까지 증가하였다. 시리즈 반응의 마지막 단계에서 형성되는 TEA의 선택도는 최대 8%까지 형성되었다. HBEA의 경우 Si/Al 비가 가장 큰 110 일 때 가장 우수한 MEA, DEA 선택도를 보이고 낮은 DEE 선택도를 보였지만 너무 낮은 전환율을 나타냈고, 다른 촉매들에 비해 다소 떨어지는 에탄올 전환율과 아민 전환율을 보였다.

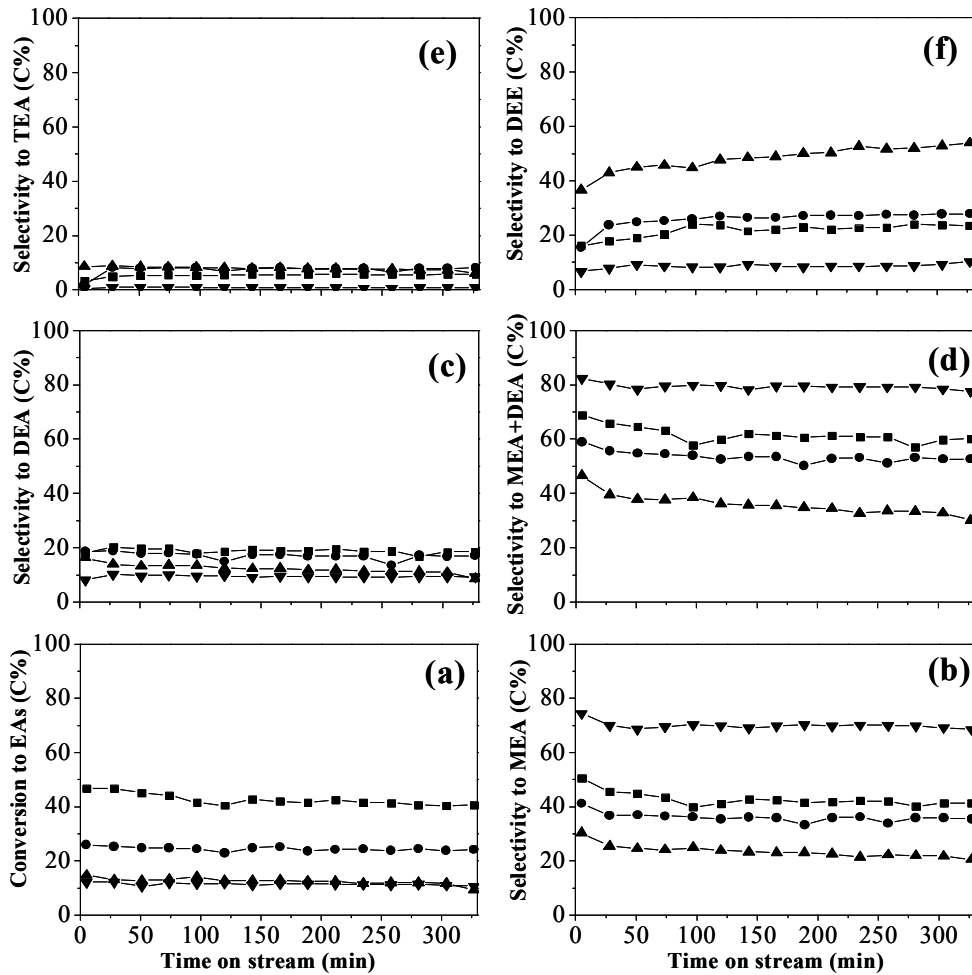


Figure 5. Ethanol amination as a function of time on stream over H-beta zeolites with different Si/Al ratios; HBEA8.0 (■), HBEA12.5 (●), HBEA25.0 (▲), and HBEA100 (▼) at 2.46 h⁻¹ WHSV, and NH₃ / EtOH = 3. (a) Conversion to EAs, and selectivities to (b) MEA, (c) DEA, (d) MEA+DEA, (e) TEA, and (f) DEE.

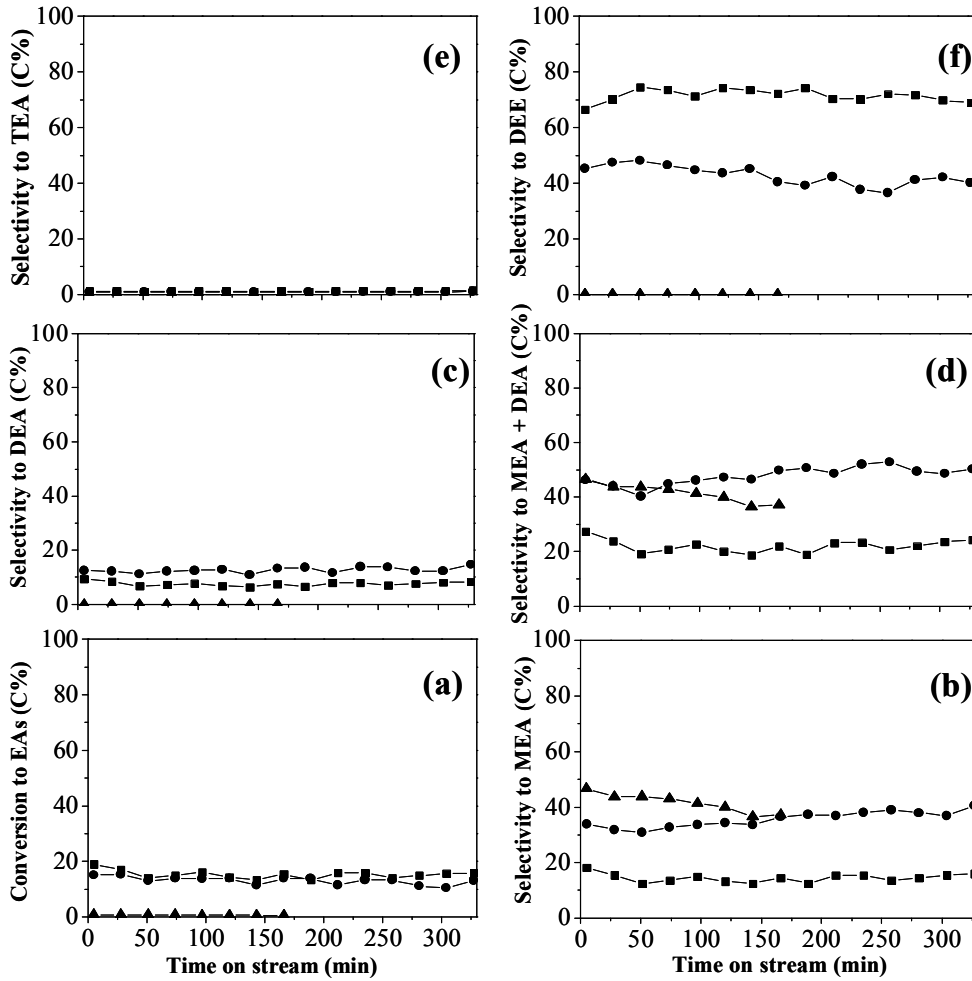


Figure 6. Ethanol amination as a function of time on stream over HFAU zeolites with different Si/Al ratios; HFAU15 (■), HFAU30 (●) and HFAU180 (▲) at 2.46 h⁻¹ WHSV, and NH₃/EtOH = 3. (a) Conversion to EAs, and selectivities to (b) MEA, (c) DEA, (d) MEA+DEA, (e) TEA, and (f) DEE.

3.2.4. HFAU 제올라이트 상에서 에틸아민 합성

Si/Al 비가 15, 30, 110인 HFAU 제올라이트 상에서 에탄올의 아민화반응에 대한 결과를 Table 3과 Figure 6에 정리하였다. 앞에 사용되었던 HMOR, HBEA 제올라이트에 비해 HFAU 제올라이트는 강산점이 거의 없는 제올라이트로 알려져 있다[18]. 에탄올의 전환율은 다른 제올라이트에 비해 높은 전환율을 나타냈지만 에탄올의 많은 양이 이량화반응에 의해 DEE로 전환되었으며 아민으로의 전환은 상대적으로 가장 낮은 값을 나타냈다. HFAU15인 경우 에탄올의 전환율이 66%에서 아민으로의 전환율은 15% 정도였으며 DEE로의 선택도는 61%에 달하였다.

4. 결 론

12-고리 기공을 갖는 HMOR, HBEA, HFAU 제올라이트 상에서 다양한 Si/Al 비, 기공에 연결된 채널구조에 의한 등지

부피 변화를 변수로 에탄올의 아민화반응을 수행하였다. 에탄올의 전환율은 Si/Al 비가 증가함에 따라 제올라이트의 강산점 세기가 감소하였으며, 강산점 세기의 증가는 MEA, DEA로의 선택도와 비례관계를 보여 주었으며 각각의 기공 채널에 연결된 등지 부피의 증가에 의해 에탄올의 이량화반응으로 DEE 선택도가 증가하였다. 기공구조에 따른 MEA, DEA의 선택도는 직선 형태의 1차원 구조를 갖고 가장 낮은 등지 부피의 HMOR 제올라이트가 가장 높은 값을 나타냈다.

감 사

이 논문은 2006학년도 충북대학교 학술연구지원사업에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- Hayes, K. S., "Industrial Processes for Manufacturing Amines," *Appl. Catal. A: Gen.*, **221**, 187-195 (2001).
- Veefkind, V. A., Smidt, M. L., and Lercher, J. A., "On the Role of Strength and Location of Brønsted Acid Sites for Ethylamine Synthesis on Mordenite Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **194**, 319-332 (2000).
- Veefkind, V. A. and Lercher, J. A., "Zeolite Catalysts for the Selective Synthesis of Mono- and Diethylamines," *J. Catal.*, **180**, 258-269 (1998).
- Corbin, D. R., Schwarz, S., and Sonnichsen, G. C., "Methylamines Synthesis: A Review," *Catal. Today*, **37**, 71-102 (1997).
- Jeon, H.-Y., Shin C.-H., Jung H. J., and Hong, S. B., "Catalytic Evaluation of Small-Pore Molecular Sieves with Different Framework Topologies for the Synthesis of Methylamines," *Appl. Catal. A: Gen.*, **305**, 70-78 (2006).
- Ilaio, M. C., Yamamoto, H., and Segawa, K., "Shape-Selective Methylamine Synthesis over Small-Pore Zeolite catalysts," *J. Catal.*, **161**, 20-30 (1996).
- Swell, G. S., O'Connor, C. T., and van Steen, E., "Effect of Activation Procedure and Support on the Reductive Amination of Ethanol Using Supported Cobalt catalysts," *J. Catal.*, **167**, 513-521 (1997).
- Swell, G., O'Connor, C., and van Steen, E., "Reductive Amination of Ethanol with Silica-Supported Cobalt and Nickel Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **125**, 99-112 (1995).
- Rode, C. V., Arai, M., and Nishiyama, Y., "Gas Phase Hydrogenation of Acetonitrile over Alumina- and Silica-Supported Platinum Catalysts," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **118**, 229-234 (1997).
- Median, F., Dutartre, Tichit, D., Coq, B., Dung, N. T., and Salagre, P., "Characterization and Activity of Hydrotalcite-Type Catalysts for Acetonitrile Hydrogenation," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **119**, 201-212 (1997).
- Cabello, F. M., Tichit, D., Bernard, C., Vaccari, A., and Dung, N. T., "Hydrogenation of Acetonitrile on Nickel-based Catalysts Prepared from Hydrotalcite-like Precursors," *J. Catal.*, **167**, 142-152 (1997).
- Dung, N. T., Tichit, D., Huong, B. C., and Coq, B., "Influence of the Thermal Treatments of (Ni+Mg)/Al Layers Double Hydroxide in the Hydrogenation of Acetonitrile," *Appl. Catal. A: Gen.*, **169**, 179-187 (1998).
- Li, H., Wu, Y., Luo, H., Wang, M., and Xu, Y., "Liquid Phase Hydrogenation of Acetonitrile to Ethylamine over the Co-B Amorphous Alloy Catalyst," *J. Catal.*, **214**, 15-25 (2003).
- Baerlocher, Vh., McCusker, L. B., and Olson, D. H., Atlas of Zeolite Framework Types, 6th Ed., Structure Commission of the International Zeolite Association, 2007.
- Treacy, M. M. J. and Higgins, J. B., Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 5th Ed., Structure Commission of the International Zeolite Association, 2007.
- Kaeding, W. W. and Butter, S. A., "Production of Chemicals from Methanol: I. Low Molecular Weight Olefins," *J. Catal.*, **61**, 155-164 (1980).
- Abraham, A., Lee S.-H., Shin C.-H., Hong S. B., Prins, R., and van Bikhoven J. A., "Influence of Framework Silicon to Aluminum Ratio on Aluminum Coordination and Distribution in Zeolite Beta Investigated by ^{27}Al MAS and ^{27}Al MQ MAS NMR," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3031-3036 (2004).
- Chung, K.-H., Chang, D.-R., and Park, B.-G., "Removal of Free Fatty Acid in Waste Frying Oil by Esterification with Methanol on Zeolite Catalysts," *Biosour. Technol.*, in press, 2008.