

NaY 제올라이트 촉매 상에서 젖산 탈수반응을 통한 바이오아크릴산 생산: Ca 함침 및 KOH 처리 영향

김지찬[†], 서수민[†], 제정호*

부산대학교 응용화학공학부

(2022년 9월 6일 접수; 2022년 9월 30일 수정본 접수; 2022년 10월 5일 채택)

Dehydration of Lactic Acid to Bio-acrylic Acid over NaY Zeolites: Effect of Calcium Promotion and KOH Treatment

Jichan Kim[†], Sumin Seo[†], and Jungho Jae*

School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

(Received for review September 6, 2022; Revision received September 30, 2022; Accepted October 5, 2022)

요 약

생물학적 효소 반응 산업의 발전으로 인해 바이오매스 자원으로부터 젖산을 대량 생산하는 것이 가능해짐에 따라 젖산의 추가적인 탈수 반응을 통해 고흡수성 수지 SAP, 디스플레이의 점접착제 등의 원료가 되는 아크릴산을 생산하는 친환경 공정이 많은 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 젖산 탈수 반응에서 높은 활성을 가지나, 비활성화가 빠른 단점을 가지는 NaY 제올라이트 촉매의 산점 및 염기점을 조절하여, 높은 아크릴산 선택도를 장시간 유지 가능한 촉매를 개발하고자 하였다. 첫번째로 NaY 모촉매에 부분적으로 칼슘을 치환하여 산/염기도를 변화시키고자 하였으며, 이온 교환법과 초기습식 함침법을 모두 적용하여 그 효과를 탐색하였다. 그 결과 직접적으로 Ca를 함침하는 것이 선택도 및 안정성 측면에서 우수한 것을 확인하였으며, 16시간 반응 동안 40% 수율의 AA를 안정적으로 생산하였다. 산/염기 특성 분석 결과, 함침된 Ca는 주로 CaO 형태로 촉매 외피에 존재하면서, 젖산 탈수 반응을 위한 추가적인 염기점으로 작용하는 것으로 나타났다. 추가적으로 NaY 모촉매의 산세기를 약화시키면서 기공 내외적으로 Ca를 고르게 분산시키기 위해, KOH 처리를 통한 탈규소화 후, Ca를 함침하였다. 그러나 기존 Ca-NaY 촉매 대비 아크릴산 선택도가 증진되는 효과는 관찰하지 못하였다. 최종적으로 KOH 처리 촉매에서 Ca 담지량을 1 wt%에서 5 wt%로 증가시켜 염기점 양을 증진시켜 보았다. 그 결과, 기존 1 wt% Ca가 함침된 촉매에 비해 아크릴산 선택도를 65%까지 증진시킬 수 있었으며, 24시간 반응 동안 촉매 안정성 또한 꾸준히 유지되어, 젖산 탈수 반응에서 염기점 조절이 선택도 및 안정성 향상에 중요한 변수임을 제시하였다.

주제어 : 젖산, 아크릴산, 탈수반응, NaY 제올라이트, 염기 프로모터

Abstract : With the recent development of the biological enzymatic reaction industry, lactic acid (LA) can be mass-produced from biomass sources. In particular, a catalytic process that converts LA into acrylic acid (AA) is receiving much attention because AA is used widely in the petrochemical industry as a monomer for superabsorbent polymers (SAP) and as an adhesive for displays. In the LA conversion process, NaY zeolites have been previously shown to be a high-activity catalyst, which improves AA selectivity and long-term stability. However, NaY zeolites suffer from fast deactivation due to severe coking. Therefore, the aim of this study is to modify the acid-base properties of the NaY zeolite to address this shortcoming. First, base promoters, Ca ions, were introduced to the NaY zeolites to tune their acidity and basicity via ion exchange (IE) and incipient wetness impregnation (IWI). The IWI method showed superior catalyst selectivity and stability compared to the IE method, maintaining a high AA yield of approximately 40% during the 16 h reaction. Based on the NH₃- and CO₂-TPD results, the calcium salts that impregnated into the NaY zeolites were proposed to exit as an oxide form mainly at the exterior surface of NaY and act as additional base sites to promote the dehydration of LA to AA. The NaY zeolites were further treated with KOH before calcium impregnation to reduce the total acidity and improve the dispersion of calcium through the mesopores formed by KOH-induced

[†] Co-first authors

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jh.jae@pusan.ac.kr; Tel: +82-51-510-2989; Fax: +82-51- 512-8563

doi: 10.7464/ksct.2022.28.4.269 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

desilication. However, this KOH treatment did not lead to enhanced AA selectivity. Finally, calcium loading was increased from 1wt% to 5wt% to maximize the amount of base sites. The increased basicity improved the AA selectivity substantially to 65% at 100% conversion while maintaining high activity during a 24 h reaction. Our results suggest that controlling the basicity of the catalyst is key to obtaining high AA selectivity and high catalyst stability.

Keywords : Lactic acid, Acrylic acid, Dehydration, NaY zeolite, Base promoter

1. 서 론

지구 온난화로 인한 이상 기후 현상은 전지구적인 문제가 되고 있으며, 이에 탄소 배출을 줄일 수 있는 탄소중립 기술 개발에 대한 노력이 전세계적으로 활발해지고 있다. 특히 많은 탄소를 배출하는 석유화학산업에서는 다양한 방법으로 탄소중립을 실현하고자 하며, 그 중 하나는 기존의 석유기반 탄소원을 탄소중립적인 바이오매스로 대체하는 것이다. 특히 바이오매스로부터 생산된 당분을 발효시켜 손쉽게 대량 생산 가능한 바이오 케미컬 젯산(Lactic acid, LA)의 경우, 그 자체로 생분해성 고분자인 PLA의 원료로 사용될 뿐만 아니라, 선택적인 탈수반응을 통해 -OH기를 제거하게 되면 현재 널리 사용되고 있는 석유화학 기반 케미컬인 아크릴산으로 전환될 수 있어 많은 각광을 받고 있다[1,2]. 현재 아크릴산(AA)은 나프타 크래커로부터 생산된 프로필렌을 2단계 산화 반응시켜 생산하고 있으나, 고에너지 소비로 탄소 배출이 많은 공정이라 젯산으로부터 탄소중립적인 아크릴산을 생산하는 기술 개발이 시급하다. 그러나 LA의 경우 구조적으로 수산기와 카르복실기로 서로 인접해 있어 탈수반응과 탈탄산 반응이 경쟁적으로 일어나게 되며, 탈수반응을 통한 AA 전환보다는 탈탄산을 통한 아세트알데히드(AD) 형성이 열역학적으로 보다 안정하여 선택도 조절이 어렵다 [3,4]. 아울러 고온의 기상 반응 중 LA의 중합 반응이 일어나기 쉬어 촉매 표면에 탄소 침적이 일어나기 쉽다.

최근까지 다양한 조성의 산염기 특성을 가진 금속산화물이 LA 탈수 촉매로 연구되었는데, 그 중 phosphate 계열 산촉매(예, Calcium Phosphate)와 알칼리 이온 교환된 제올라이트 촉매들(예, NaY 제올라이트)이 우수한 활성과 선택도를 가지는 것으로 보고된 바 있다[5-9]. 그 중 제올라이트는 이온 교환된 알칼리 금속의 종류와 금속염의 추가 담지를 통해 산점/염기점 특성이 쉽게 조절되고, 세공 크기를 다양한 구조체 적용을 통해 세밀히 조절 할 수 있어 젯산 탈수 반응을 위한 고성능 촉매로 많은 각광을 받고 있다[10]. Sun 등은 NaY 제올라이트를 KNO₃ 수용액 상에서 부분적으로 K로 이온교환하게 되면, 교환된 K의 이온 교환 정도에 따라 제올라이트 산점/염기점 특성이 변화하게 되며, 전반적으로 NaY 촉매 대비 산점양이 감소하여 아크릴산 선택도가 15%에서 최대 50%까지 증가한다고 보고하였다[11]. 한편 Zhang 등은 NaY 촉매에 disodium phosphate(Na₂HPO₄)를 담지하여 젯산 선택도를 최고 75%까지 증진시킬 수 있음을 보고하였다[6]. 촉매 특성 분석 결과, 추가 담지된 Na₂HPO₄는 주로 제올라이트 기공에 침적되어 비표면적 및 기공 부피를 감소시켜, 전체적인 산점양 또한 감소시키고, 특히 NaY 촉매에 소량

존재하는 브뢴스테드 산점까지 완전히 제거하는 효과가 있었다. 이러한 촉매 산도 및 강산점 제거가 부반응인 AD 형성을 억제하고, AA 선택도를 증진시키는 주요 원인으로 제시되었다[7]. 또한 Yan 등은 NaY 제올라이트에 다양한 알칼리 토금속(Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)을 담지하고, 금속 종류에 따른 표면 산/염기 분포도와 LA 탈수 반응 활성 변화를 조사하였다[9]. 최종적으로 2% Ba이 담지된 Ba-NaY 제올라이트 촉매가 가장 높은 44.6%의 아크릴산 수율을 보여주었으며, 전반적인 촉매 활성 경향은 촉매의 염기도와 상관관계를 보였다. 구체적으로는 중간 세기의 염기점이 가장 많을수록 높은 활성 및 AA 선택도를 나타내었다[12]. 한편 Murphy 등은 NaY 촉매 상에서 in-situ IR 분석을 통한 젯산의 촉매 표면 반응 거동을 조사하였다[13-15]. 그 결과, 젯산 분자 흡착 후, NaY 촉매의 Na 양이온과 젯산 유기산 관능기의 프로톤이 이온 교환하여 소듐 락테이트를 형성하는게 젯산 탈수 반응의 첫번째 단계임을 밝혀 내었다. 이후 옆자리 소듐 및 이온교환으로 생성된 브뢴스테드 산점에서 락테이트의 탈수 반응이 일어나면서 아크릴레이트가 생성되게 된다. 전반적으로 이러한 결과는 높은 AA 선택도를 위해서는 젯산 유기산 관능기가 일차적으로 보호되거나 반응 비활성화되는 단계가 중요하다는 사실을 의미하며, 더 나아가서는 제올라이트 촉매의 염기도를 적절히 제어하는 것이 촉매 선택도 조절의 key라는 것을 내포한다.

비록 이전 연구들에서 알칼리 토금속 함침 및 K 교환된 Y 제올라이트 적용을 통해 젯산 탈수 반응 활성 및 선택도를 증진시킨 보고가 있으나, 대부분 2시간 이내의 짧은 초기 활성을 보고하거나, 금속염이 젯산 탈수 반응에 미치는 영향을 명확히 규명하지 못하였다. 특히 알칼리 토금속의 경우, NaY 제올라이트에 존재하는 Al pair site에 2가 양이온 형태로 교환될 수 있는데, 대부분의 기존 연구는 알칼리 토금속을 촉매에 단순 함침하여 제조함으로써, 이러한 이온 교환 형태의 활성점이 젯산 탈수 반응에 미치는 영향에 대해서는 조사된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 강한 염기 특성을 지니는 알칼리 토금속 중 하나인 Calcium을 직접 함침 및 이온교환을 통해 도입하고, 함침 방법이 NaY 촉매 활성 및 선택도에 미치는 영향을 비교해 보고자 하였다. 아울러 K 교환 및 Ca 함침을 동시에 진행하고, 함침 과정에 탈규소화를 추가하여 두 금속의 시너지 효과를 통해 젯산 탈수 반응 선택도 및 안정성을 극대화하고자 하였다. 제조된 촉매들은 금속염 처리 후 P-XRD, BET 및 NH₃/CO₂-TPD 분석을 통하여 결정 구조 및 산점/염기점 특성 변화를 관찰하였다. 젯산 탈수 반응은 상압 고정층 연속반응기에서 수행하였다(325°C, LHSV = 0.64 h⁻¹, TOS = 16 h).

2. 실험방법

2.1. 촉매 제조 재료

본 연구에서 사용된 시약으로는 NaY 제올라이트(Si/Al = 2.55)는 Zeolyst®에서 구입하여 사용하였으며, Potassium hydroxide (KOH 99%), Calcium nitrate (Ca(NO₃)₂)를 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 촉매 제조법

NaY 제올라이트(Si/Al = 2.55) 샘플을 전처리하기전 모든 제올라이트 샘플을 공기 하에서 4시간 동안 823K에서 하소하여 유기 잔류물을 제거하여 사용하였다. 추가적으로 완벽한 Na form을 형성하기 위해, 1.0M NaNO₃ 용액으로 1시간 동안 1회 이온 교환을 298K에서 실시하였다[16]. 여러 번의 진공 여과를 통해 미교환 잔류물을 제거한 후 383K에서 밤새 건조시켰다. 그 후, 모든 샘플은 공기 하에서 4시간 동안 823K에서 소성시켜 전처리가 된 NaY zeolite를 제조하였다. KOH처리의 경우, 전처리된 NaY를 0.5M KOH 용액으로 12시간 동안 1회 이온 교환을 353K에서 실시하였으며, 여러 번의 교환 진공 여과를 통해 미교환 잔류물을 제거한 후 383K에서 밤새 건조시켰다. Ca염 처리의 경우, 이온교환 처리 및 함침 방식 모두 전체 촉매의 1wt%의 양을 각각 처리하였으며, 최종 샘플은 밤샘 건조 후 공기 분위기에서 4시간 동안 823K에서 소성시켜 촉매를 제조하였다. 모든 촉매는 20 mL solution/g-catalyst가 이온 교환용으로 사용하였다. 최종적으로, 완성된 촉매를 Ca(M)-KOH-NaY [M = IE or IWI]라고 명명하였다. IE는 Ion Exchange를 의미하며, IWI는 Incipient Wetness Impregnation을 의미한다.

2.3. 특성화 분석

촉매의 결정 구조는 40 kV 및 30 mA에서 작동되는 Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm)를 사용하는 X'Pert-3 시스템(PHILIPS)을 사용하여 분말 X선 회절에 의해 분석되었으며, 조건은 단계당 시간: 30, 단계 크기: 0.02, 총 4분 분석이 수행되었다. 동일한 전처리 조건에서 수분을 모두 제거한 후 ICP-AES(Jobin Yvon Ultima 2) 결과로부터 촉매의 조성을 추정하고 계산하였다. 촉매의 산도와 염기도는 BELCAT-B 기기를 사용하여 NH₃와 CO₂-TPD를 사용하여 측정하였다. 전처리로 He 가스 하에서 300°C에서 1시간 동안 처리한 후 분석을 수행하였다. 촉매의 비표면적 및 기공 부피는 300°C에서 1시간 진공에서 전처리된 시료에 대해 수행하였으며, Micrometrics 3Flex Adsorption Analyzer를 이용하여 측정된 질소 흡탈착 등온선으로부터 계산하였다.

2.4. 활성 평가

촉매 반응을 위해 퀴츠관(내경 1 cm, 길이 30 cm)과 전기기로 구성된 하향식 고정층 반응기를 사용하였다. 캐리어 가스는 고순도 N₂를 사용하였으며, 퀴츠관 중앙에 위치한 촉매층 상부와 하부에 퀴츠울을 채워 촉매층을 유지하였다(입자크기 =

200 μ L~400 μ L). 소량의 퀴츠 비드를 촉매 층 위에 4 cm 높이로 놓아 기화되지 않은 반응물이 촉매 층에 직접 떨어지는 것을 방지하였다[17]. 충전된 모든 촉매의 경우 반응물을 흐르기 전에 325°C의 질소 분위기에서 열처리하여 수분을 충분히 제거하였으며, 흐름에 막힘이 없는지 확인하였다. 주입하는 피드의 경우 10중량% 젖산 수용액을 사용하였으며, 반응 조건은 온도 598 K, LHSV 0.64h⁻¹로 고정하였다. 반응 생성물은 콘덴서를 통해 냉각시켜 직접 회수하고 회수된 액체 생성물(LA, AA 등)은 HP-FFAP 컬럼이 장착된 기체 크로마토그래피(GC-FID, Agilent GC 8890)를 통해 정량 분석하였다. 정량적 분석 값은 모두 탄소 수치를 기준으로 하기와 같은 식으로 계산되었다.

$$\text{Lactic acid conversion (\%)} = (\text{moles of the consumed lactic acid}) / (\text{moles of lactic acid in the reactant}) \times 100$$

$$\text{Product selectivity (\%)} = (\text{moles of carbon of each product in the product solution}) / (\text{moles of carbon in the consumed lactic acid}) \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석

본 연구에서는 K와 Ca의 도입 및 합성방법에 따른 효과를 알아보기 위해 다음과 같은 총 6개의 촉매 샘플을 준비하였다; 1) NaY 모촉매, 2) CaNO₃로 이온교환한 촉매 (Ca(IE)-NaY), 3) Ca를 직접함침한 촉매 (Ca(IWI)-NaY), 4) KOH로 이온교환한 NaY 촉매 (KOH-NaY), 5) KOH-NaY를 CaNO₃로 이온교환한 촉매 (Ca(IE)-KOH-NaY), 6) KOH-NaY에 Ca를 함침한 촉매 (Ca(IWI)-KOH-NaY). 먼저 K와 Ca의 다양한 도입 방법에 따른 NaY 제올라이트의 결정 구조 변화 여부를 파악하기 위해 파우더 XRD 분석을 실시하고, 그 패턴을 Figure 1에 나타내었다.

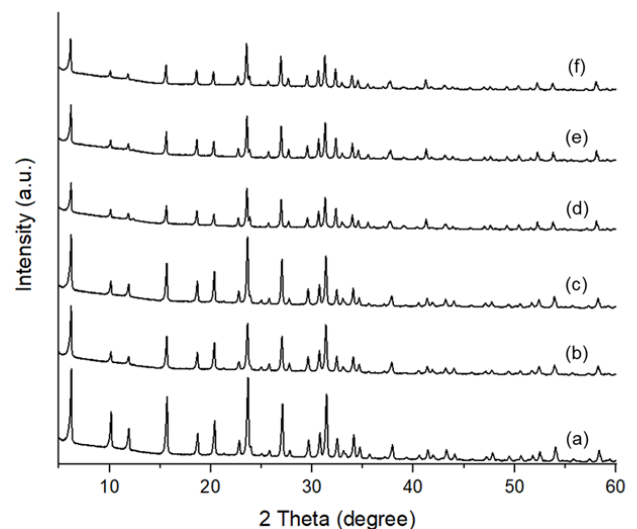


Figure 1. P-XRD data for metal salts treated NaY zeolites. (a) NaY, (b) Ca(IE)-NaY, (c) Ca(IWI)-NaY, (d) KOH-NaY, (e) Ca(IE)-KOH-NaY, (f) Ca(IWI)-KOH-NaY

Table 1. Textural properties of the prepared catalyst samples.

Catalyst	S_{BET} (m^2/g)	S_{external} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{tot} (cm^3/g)
NaY	808.0	5.7	802.3	0.33
KOH-NaY	570.4	9.2	561.2	0.29
Ca(IE)-NaY	63.9	8.9	55.0	0.09
Ca(IWI)-NaY	412.1	2.1	410.0	0.20
Ca(IE)-KOH-NaY	8.9	6.0	2.9	0.05
Ca(IWI)-KOH-NaY	9.4	5.0	4.4	0.05

- S_{BET} : BET surface area

- S_{micro} : Micropore area obtained by t-plot analysis.

- S_{external} : External surface area obtained by t-plot analysis combined with BET surface area.

- V_{tot} : Single point desorption total pore volume ($P/P_0 = 0.99$).

모든 샘플들의 회절도 패턴은 $2\theta = 6.2^\circ, 10.2^\circ, 12.0^\circ, 15.8^\circ, 19.2^\circ, 20.5^\circ, 23.9^\circ, 27.0^\circ$ 그리고 31.5° 에서 강한 피크를 가지는데, 이는 NaY 제올라이트의 전형적인 FAU 결정구조와 관련된 피크이다[18]. 따라서 다양한 화학적 처리에도 제올라이트 결정 구조가 잘 유지되고 있음을 알 수 있다. 그러나 세부적으로는 Ca 이온교환 및 함침시 X선 회절 피크세기가 다소 감소하는 경향을 관찰할 수 있었으며, 이는 원자반경이 상대적으로 큰 Ca가 기공 내에 존재하면 X선 회절을 방해하기 때문이다[19]. 특히 교환된 K나 Ca가 다른 형태로 oxide 형태로 존재하면서 상대적으로 크기가 큰 결정일 경우, XRD 피크상에서 확인할 수 있지만, 본 XRD 결과에서는 이와 관련된 피크들은 확인할 수 없었다. 아마 1 wt%의 적은 Ca 함침으로 인해 CaO가 기공내에 잘 분산되었기 때문인 것으로 예측된다.

다음으로 제조된 촉매들의 질소 흡탈착 실험을 통해 K와 Ca가 도입된 후 일어나는 비표면적 및 기공 부피의 변화를 평가하고, 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 먼저 Ca염을 교환 및 함침 처리한 경우, 전체 및 미세기공 표면적이 급격히 감소하는데, 이는 원자 반경이 큰 Ca 염에 의해 NaY 모촉매의 기공 막힘을 의미한다. 하지만, 상대적으로 Ca염 함침 촉매의 비표면적은 교환처리에 비해 덜 감소함을 확인할 수 있다. 구체적으로는 Ca가 이온교환된 Ca(IE)-NaY 촉매의 경우, Na-Y 모촉매와 비교했을 때, 전체 비표면적은 808에서 $63 \text{ m}^2/\text{g}$, 미세기공 표면적은 802에서 $55 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공 부피는 0.33에서 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 모두 심각하게 감소하였다. 반면 Ca가 함침된 Ca(IWI)-NaY 촉매의 경우 비표면적은 $412 \text{ m}^2/\text{g}$, 미세기공 표면적은 $410 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공 부피는 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 그 감소량이 이온교환 촉매보다 훨씬 적음을 알 수 있다. 이는 Ca염을 직접 함침하는 경우, 확산 제한으로 인해 주로 촉매 외피에 Ca염이 위치하게 되는 반면, Ca를 이온 교환할 경우, Na와의 이온 교환에 의해 미세기공 내부로 침투하게 되기 때문인 것으로 판단된다. 한편 NaY 촉매를 KOH로 이온교환한 경우, 미세기공 표면적이 다소 감소했지만, 그 감소폭은 Ca를 이온 교환한 경우보다 훨씬 작았으며, 전체적인 기공 부피는 NaY 모촉매와 비슷하게 유지되었다. 이는 K가 Ca보다 원자 반경이 작을뿐 아니라 -OH를 통한 탈규소화를 통해 메조기공이 형성되어 K 교환으로 인한 비표면적 감소분을 상쇄시켜 주기 때문인 것으로 판단된다. KOH 처리한 촉매에 Ca염을 함침으로 도입할 경우, 전체 비표

면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$, 전체 기공 부피는 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 현저하게 감소하는 경향을 보여주었다. 특히 기존 Ca염을 바로 모촉매에 함침했을 때와 비교하면, 탈규소처리 후에는 비표면적 및 기공 부피 감소분이 훨씬 컸으며, 이는 탈규소화를 통해 도입된 메조 기공을 통해 원자 반경이 큰 Ca염이 촉매 기공 내부로 효과적으로 운반이 가능 했음을 의미한다. KOH 처리 촉매를 Ca염으로 이온교환한 경우에도 비표면적 및 기공 부피는 함침 촉매와 유사하게 매우 낮았으며, 이는 원자 반경이 큰 K와 Ca가 모두 기공 내부 위치하면서 기공 막힘 현상이 일어나기 때문이다.

금속염 처리된 NaY 제올라이트 촉매의 산·염기점 특성을 분석하기 위해 암모니아와 이산화탄소 승온 흡탈착 측정을 실시하고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 칼슘염 처리 전후로 NaY 제올라이트는 모두 150°C 부근에서 단일 암모니아 탈착 피크를 나타내었으며, 이는 함침 방식에 상관없이 칼슘염 처리가 촉매 산세기를 크게 변화시키지는 않는다는 것을 의미한다 (Figure 2(a)). 반면 칼슘염 처리한 촉매들의 경우, NaY 모촉매 대비 피크 세기가 다소 감소하여 총 산점 양은 감소했다는 것을 알 수 있다. 이러한 총 산점량 감소는 BET 결과상의 비표면적 지표가 모두 감소하는 경향과 상당히 일치한다. Figure 2(b)는 칼슘염 처리 촉매들의 이산화탄소 승온 흡탈착 거동을 보여준다. NaY 모체 제올라이트는 280°C 에서 이산화탄소 탈착이 일어났으며, Ca(IE)-NaY 촉매 또한 비슷한 온도 부근에서 이산화탄소가 탈착되었다. 반면 Ca(IWI)-NaY의 경우, 다소 낮은 온도인 200°C 에서 이산화탄소 탈착되어, 두 촉매 대비 염기점의 세기가 감소하였음을 알 수 있다. 이는 함침으로 제조된 Ca(IWI)-NaY 촉매의 경우, 칼슘이 CaO 형태로 촉매 표면에 존재하게 되는데, 이러한 CaO가 약한 염기점으로 작용하기 때문일 것으로 판단된다. 한편 칼슘염 처리한 두 촉매 모두 이산화탄소 탈착 피크의 세기는 모촉매 보다 상당히 작았다. 구체적으로는 NaY 모촉매의 총염기점 양은 0.38 mmol/g 인 반면, 칼슘염 처리후 $0.13\sim 0.14 \text{ mmol/g}$ 으로 감소하였다. 종합하면 Ca를 이온교환한 경우, Ca 양이온이 Na와 치환되어 염기점의 세기에는 영향을 주지 않으나, 2개의 Na를 치환함으로써 염기점의 양이 감소하게 되며, Ca 직접 함침시, 추가적인 CaO가 기공 입구에 침적하여 기존 Na 활성점으로서의 접근을 막으면서 약한 염기점으로 작용하는 것으로 추론할 수 있다.

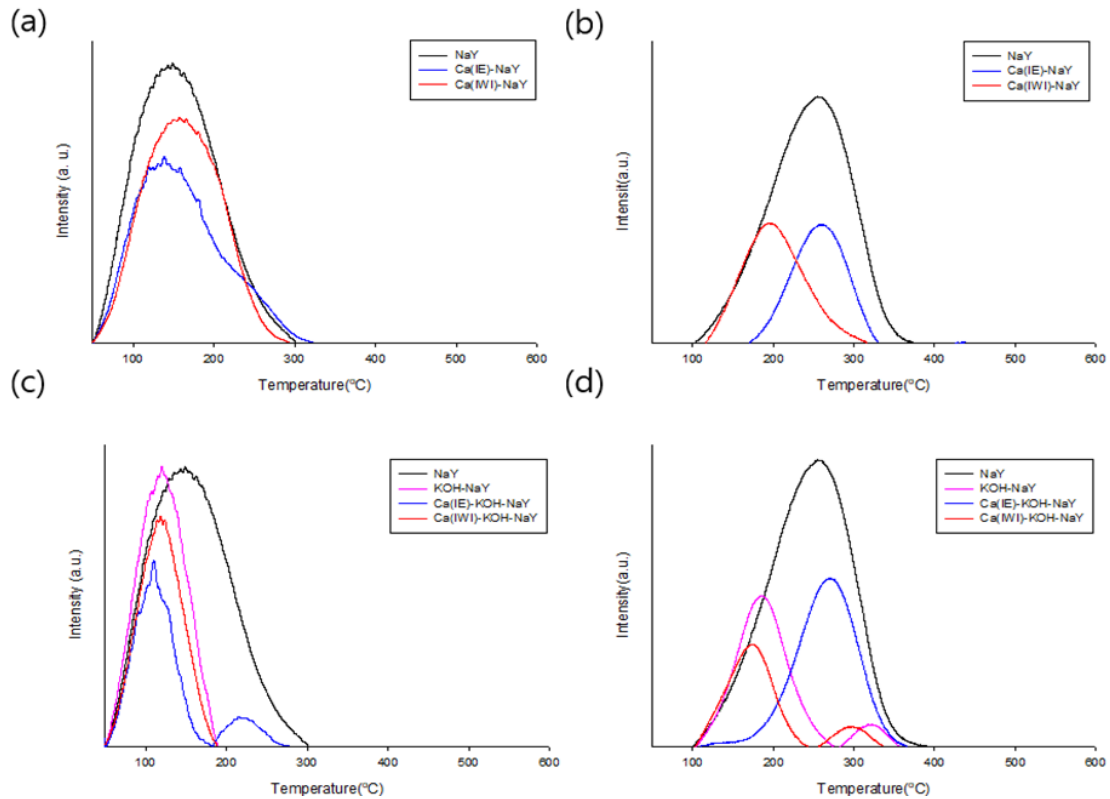


Figure 2. Temperature programmed desorption (TPD) of NH₃ and CO₂ for metal salt-treated NaY zeolites. (a) NH₃-TPD for Ca-NaY, (b) CO₂-TPD for Ca-NaY, (c) NH₃-TPD for Ca-K-NaY and (d) CO₂-TPD for Ca-K-NaY.

Table 2. The acidity and basicity of the catalyst samples

Catalyst	Acidity (mmol/g)		Basicity (mmol/g)	
	Weak acidity	Strong acidity	Weak basicity	Strong basicity
NaY	4.33		0.38	
Ca(IE)-NaY	2.89		0.13	-
Ca(IWI)-NaY	3.05		0.14	-
KOH-NaY	3.02		0.10	0.01
Ca(IE)-KOH-NaY	1.31	0.17	0.15	-
Ca(IWI)-KOH-NaY	2.20		0.07	0.01

Figure 2(c)와 (d)에 NaY 모촉매를 KOH 및 Ca염으로 처리한 촉매들의 암모니아 및 이산화탄소 승온 흡탈착 거동을 나타내었다. Figure 2(c)에서 보듯이, KOH 및 칼슘염으로 처리된 촉매들은 모두 모체 NaY보다 낮은 온도인 100 °C에서 암모니아 탈착이 일어나고, 특이하게도 Ca(IE)-KOH-NaY에서는 100 °C와 200 °C 부근에서 두 개의 암모니아 탈착 피크가 나타난다. 100 °C의 저온 암모니아 탈착 피크는 K 교환된 산점 때문인 것으로 추론되며, Ca로 이온교환된 촉매에서 나타난 200 °C 부근 두 번째 피크는 Ca 교환된 산점과 관련된 피크일 것으로 판단된다. 한편 KOH 및 칼슘염 처리된 촉매들의 탈착 피크 세기는 모두 모체 NaY 대비 상당히 감소하는 경향을 보여주었으며, 금속염 처리로 인해 산점의 양 및 세기가 줄어드는 것으로 결론지을 수 있다. 이산화탄소 탈착 거동을 살펴보면, KOH 처리 및 칼슘염 함침 후, 모체 촉매 대비 보다 낮은 온도인 190 °C 부근에서

이산화탄소 탈착이 주로 일어나, 염기점의 세기가 약화된 것으로 보인다. 다만 Ca를 이온교환한 Ca(IE)-KOH-NaY 촉매의 경우, 모체 NaY 촉매와 유사하게 280 °C 부근에서 단일 이산화탄소 탈착 피크를 보여주어, 염기점 세기 변화가 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. 염기점 양의 경우, 앞서 칼슘염을 NaY에 직접 처리한 촉매와 유사하게 탈착 피크의 세기가 모체 NaY 촉매 대비 상당히 줄어들어 KOH 처리후에 Ca를 도입하더라도 전체적인 염기점의 양은 줄어드는 경향을 보였다.

3.2. Ca 도입 방법에 따른 NaY 촉매 활성 및 안정성 변화

모촉매인 NaY 제올라이트와 Ca염으로 처리된 NaY 촉매들의 젓산 탈수 반응 결과를 Figure 3에 나타내었다. 활성 및 안정성 동시 파악을 위해 모든 촉매에 대해서 반응시간은 16시간으로 고정하였다. 이전 보고 결과와 유사하게, 모촉매인 NaY는 8시간 반응에서 전환율 100% 및 최대 아크릴산 선택도 ~50%를 보여준 후, 16시간까지 전환율 및 선택도가 서서히 감소하였다. 이는 NaY 제올라이트 촉매 내부에 존재하는 ~1.2 nm의 supercage에서 젓산의 중합 반응을 통한 코킹이 쉽게 일어나 수 있기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 NaY 제올라이트 모촉매의 Na⁺ 활성점을 Ca²⁺로 교환할 경우, 활성 및 안정성에 더 부정적인 효과를 유발하는 것으로 나타났다. 8시간 반응에서 최대 100% 전환율 및 ~30% 아크릴산 선택도에 도달한 후, 활성이 급격히 감소하기 시작하여 16시간 반응에서 전환율 40%, 아크릴산 선택도 ~10%에 머물렀다. 이는 BET 결과상에서 나타났듯이, Ca²⁺ 교환 후 일어난 기공 막힘 및 비표면적 감

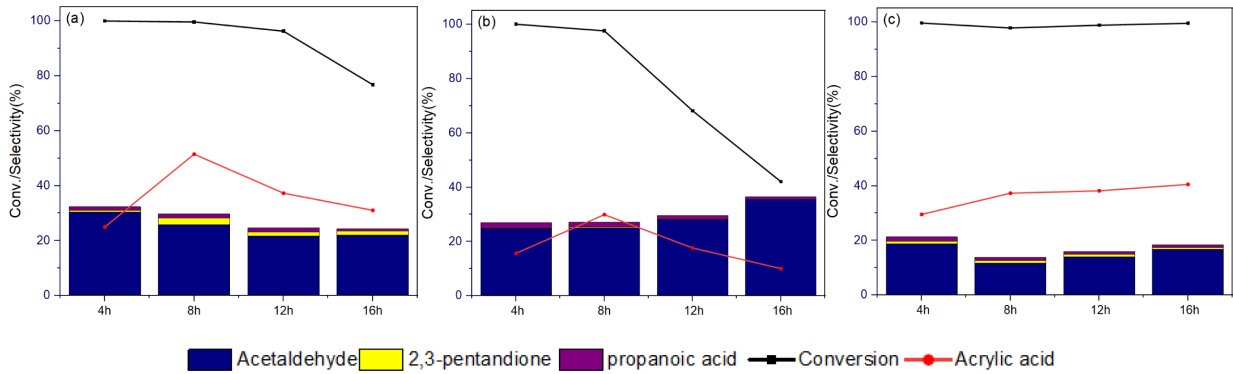


Figure 3. Activity results of various calcium promoted NaY zeolites for the dehydration of lactic acid to acrylic acid. (a) NaY, (b) Ca(IE)-NaY and (c) Ca(IWI)-NaY. Reaction conditions: 10 wt% lactic acid solution, Temp = 598 K and LHSV = 0.64 h⁻¹

소와 더불어, 2:1 이온교환(Ca 1: Na 2)에 의해 전체적인 산점/염기점 양이 줄어든 영향 때문인 것으로 추론된다. 반면 Figure 3(c)의 Ca(IWI)-NaY 결과를 보면, 기존 NaY 촉매가 가지고 있던 급격한 전환율의 감소와 이로 인한 선택도의 변동이 급격히 줄었음을 확인할 수 있다. 구체적으로는 16시간까지 전환율 100%를 유지하였으며, 최고 선택도는 ~40%로 모촉매보다 다소 낮았으나 안정적으로 그 값이 유지되었다. 함침법으로 칼슘염을 도입시, 주로 촉매 외피에 CaO 형태로 존재할 것으로 예상되며, 이러한 CaO는 Na⁺ 루이스 산점과 더불어 추가적인 염기점으로 작용할 수 있다. 이러한 활성점 모델의 근거는 BET 결과상 촉매 비표면적과 기공 부피의 감소가 Ca 이온 교환 촉매 대비 훨씬 작았다는 점과 CO₂-TPD 결과상 NaY 모촉매 및 Ca 교환 촉매와는 다르게 200 °C 부근에서 새로운 약염기점이 나타났다는 점을 들 수 있다. 따라서 함침으로 인해 외피 기공에 형성된 CaO 염기점이 기존 NaY 촉매의 수명을 증진시키는 주요 원인으로 작용했을 것으로 판단된다.

3.3. 탈규소화 및 Ca 도입을 통한 KY 촉매의 활성 및 안정성 증진

앞선 실험을 통해 칼슘염 함침이 NaY 촉매 수명 증진에 탁월함을 확인하였다. 하지만, 본래 NaY 모촉매 대비 아크릴산의 선택도는 되려 감소하여(40% vs 50%), 젖산 탈수 반응 선택도에 보다 우수한 활성을 보이는 것으로 알려진 KY 제올라이트에 칼슘염을 도입하여 두 금속의 시너지 효과를 조사해 보았다. 특히 원자 반경이 다소 큰 Ca가 보다 고르게 촉매 표면에 분산되도록 KOH 금속염을 이온교환에 사용하여 탈규소화가 일어나도록 유도하였다. Figure 4(b)에서 보듯이, 모촉매인 NaY를 KOH로 이온교환 할 경우, 최고 아크릴산 선택도가 50%에서 65%로 약 15% 정도 향상되었지만, 촉매 전환율과 촉매 안정성은 NaY 모촉매보다 더 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 반응 8시간부터 촉매 전환율이 90%로 감소하고, 16시간 후 60%까지 떨어져 촉매 비활성화가 NaY 촉매보다 더 급격히 진행되는 경향을 보인다. 이는 TPD 결과상에서 보듯이, 기존 강산점 및 강염기점이 모두 K교환 후 약산/약염기점으로 이동한 결과 모촉매 보다 아크릴산 선택도가 증진되었지만, 탈규소화로 인해 형성된 메조기공으로 촉매 내 젖산 반응물 확산을

촉진시켜 더욱 빠른 비활성화 및 코킹이 발생했기 때문인 것으로 판단된다.

다음으로 KOH처리된 NaY에 칼슘염을 이온교환 및 함침으로 도입한 촉매들에 대한 반응 결과를 Figure 4(c)와 (d)에 나타내었다. Ca를 이온교환으로 도입한 KOH-NaY 촉매는 모촉매에서 보다 더 급격한 전환율의 감소가 8시간부터 나타났으며, 16시간 반응에서 전환율이 40%까지 감소하였다. 아울러 아크릴산 선택도 또한 최고 ~30%에 머물러 모촉매 보다 되려 감소하였다. Ca 교환된 촉매는 전반적으로 Na에서 K와 교환되어 생성된 약한 산점들이 다시 한번 Ca과의 이온 교환을 거침으로 인해 Ca²⁺과 일부 미교환된 K⁺가 활성점으로 작용하는 촉매일 것으로 예측되며, NaY를 직접적으로 Ca로 이온교환한 촉매와 유사하므로 그 반응 결과 또한 유사하게 나타난 것으로 판단된다. 실제 TPD 결과에서도 NH₃ 및 CO₂ 탈착 거동이 Ca(IE)-NaY 촉매와 상당히 유사하여, 비슷한 산/염기 특성을 지니는 것으로 파악된다. 이와 반대로 칼슘염 직접 함침 촉매의 경우, KOH-NaY 및 Ca(IE)-KOH-NaY 촉매 대비 안정성이 크게 향상되어 4시간 반응에서 정상 상태 도달 후 16시간 반응까지 전환율 99%, 아크릴산 선택도 ~41%가 꾸준히 유지되었다. 다만 기존의 NaY 촉매에 Ca를 직접 함침한 촉매와 여전히 유사한 아크릴산 선택도를 보여 KOH 처리 후에도 선택도가 크게 증진되는 효과는 나타나지 않았다. TPD 결과에 따르면 두 촉매 모두 유사한 염기도 특성을 지니나, KOH 처리한 촉매는 보다 약산 산점 특성을 지니는 것으로 나타났다. 산점 특성 차이에도 불구하고, 아크릴산 선택도가 비슷하게 나온 이유는 아마도 함침되어 형성된 CaO 염기점이 아크릴산 선택도 조절을 위한 주요 활성점으로 작용하기 때문일 것으로 추측된다. Calcium phosphate 촉매를 활용한 기존 연구에 따르면, calcium과 phosphate oxygen에서 젖산 유기산의 deprotonation을 통한 흡착 및 락테이트 형성을 통한 활성화가 아크릴산 생성을 위한 주요 메커니즘으로 제시된 바 있다[5]. 유사하게 KOH-NaY 촉매 외피에 존재하는 CaO가 락테이트 형성을 위한 주요 활성점으로 작용하는 것으로 예측되며, 그 후 근거리 존재하는 산점에서 하이드록기의 절단, 즉 탈수반응이 일어나는 것으로 추론된다. 이러한 메커니즘을 다르게 된다면, CaO를 통한 젖산 분자 활성화가 아크릴산 선택도 결정에 중요한 반응 단계이므로, 산점 특성이 촉매 선택

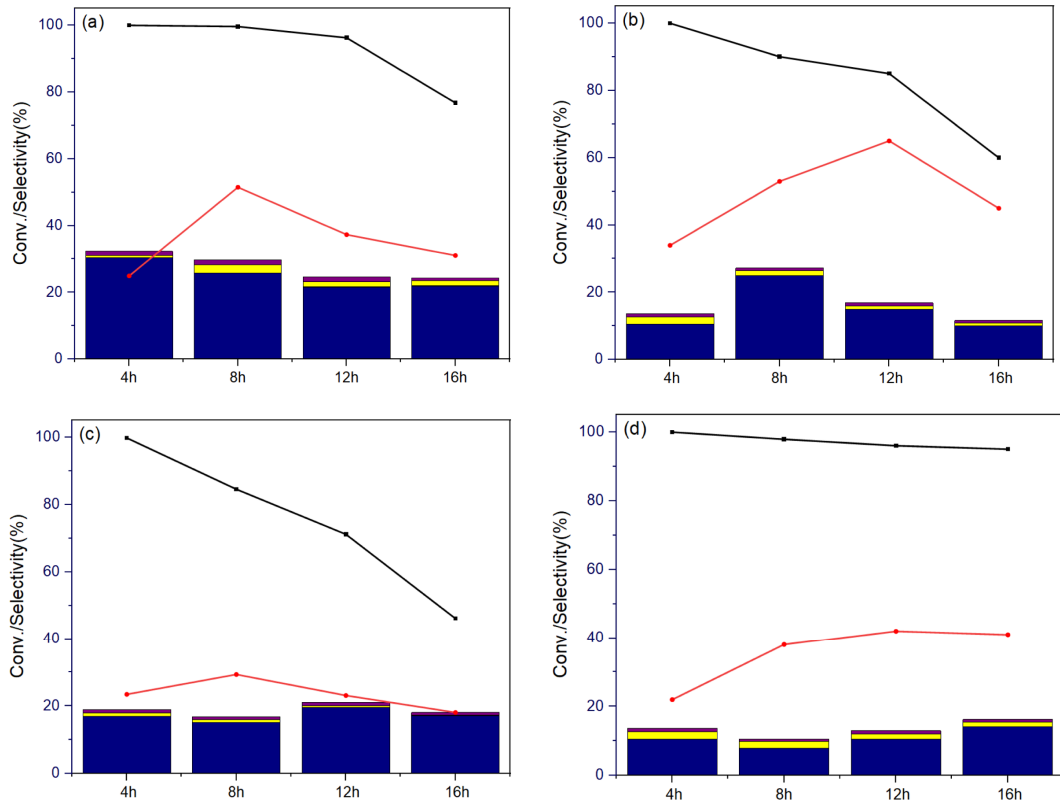


Figure 4. Activity results of various NaY zeolites treated with calcium nitrate and potassium hydroxide for the dehydration of lactic acid to acrylic acid. (a) NaY, (b) KOH-NaY, (c) Ca(IE)-KOH-NaY and (d) Ca(IWI)-KOH-NaY. Reaction conditions: 10 wt% lactic acid solution, Temp = 598 K and LHSV = 0.64 h⁻¹

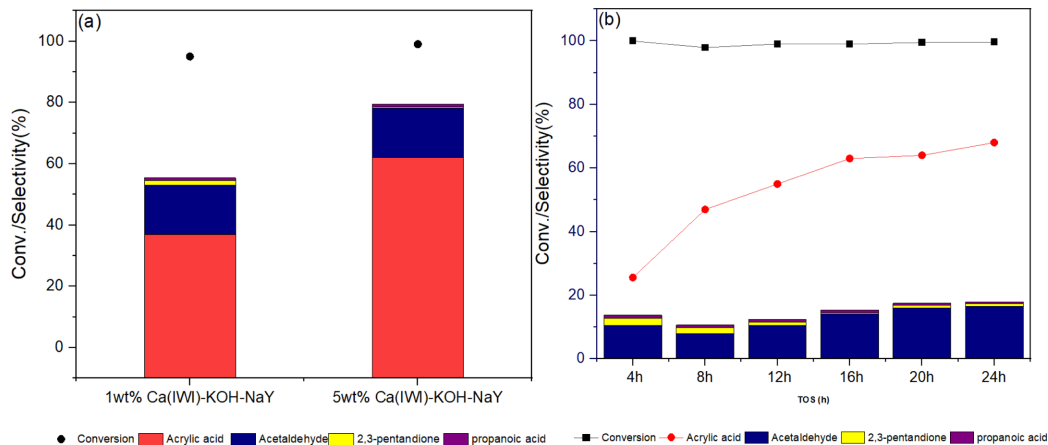


Figure 5. Activity results of KOH-treated and calcium nitrate-impregnated NaY zeolites with different calcium loadings. (a) 1 wt% and 5 wt% Ca(IWI)-KOH-NaY (16 h) and (b) 5 wt% Ca(IWI)-KOH-NaY (0~24 h). Reaction conditions: 10 wt% lactic acid solution, Temp = 598 K and LHSV = 0.64 h⁻¹

도에 미치는 영향은 크지 않을 수 있다. 종합적으로 K-Y 제올라이트 촉매 적용시 선행 연구에서와 마찬가지로 아크릴산 선택도를 증진시키는 효과는 있었으나, 촉매 안정성은 오히려 떨어지는 단점이 있었다. KOH 및 Ca 함침을 통해 두 금속의 시너지 효과를 기대하였으나, 촉매 안정성은 향상되었으나, 아크릴산 선택도는 기대한 만큼 증진되는 효과를 보지 못하였다.

3.4. Ca 함량 비 변화에 따른 촉매 활성 및 안정성 영향

앞서 결과에서 칼슘염을 함침한 촉매가 가장 우수한 안정성

및 아크릴산 선택도를 나타내었으며, 칼슘염 함침에 따른 약염기점 형성 및 염기 특성 변화가 촉매 산점 특성 보다도 촉매 선택도를 결정짓는 주요 인자로 파악되었다. 따라서, Ca의 함량을 기존 1 wt%에서 5 wt%로 증가시켜 반응성 및 장시간 안정성을 조사하였다. Figure 5(a)에서 보듯이, 16시간 반응에서 Ca 함량이 증가된 5 wt% Ca(IWI)-KOH-NaY 촉매는 전환율 100%, 아크릴산 선택도 65%를 나타내어 기존 1 wt% 담지 촉매보다 아크릴산 선택도가 증진된 결과를 나타내었다. Figure 5(b)에 시간별 촉매 활성 결과를 살펴보면, 24시간의 장시간 반응

에서도 높은 전환율과 아크릴산 선택도를 안정적으로 유지하여, 촉매 안정성 또한 우수한 것으로 나타났다. 5 wt%의 칼슘 담지시 나타나는 이러한 우수한 촉매 활성 및 안정성 증진 결과는 과량의 칼슘 담지시 대부분의 제올라이트 Na 및 K 이온 활성점으로 접근이 차폐될 가능성이 높은 것을 고려하면, 촉매 내 산점의 역할에 대해 다소 의문이 드는 결과라고 할 수 있다. 또한 CaO의 경우, 젖산 수용액에 존재하는 물과 반응시 Ca(OH)_2 로 가수분해 되어 반응 중 침출될 가능성이 높아 안정성이 떨어질 것으로 예상되나, 24시간 반응에서 상당히 안정적인 결과를 보여주었다. 향후 함침된 칼슘염에 대한 자세한 활성점 형태 분석 및 촉매 반응 전후 분석 등을 통해 칼슘 담지가 젖산 메커니즘에 주는 영향 등에 대해 자세히 분석할 필요가 있겠다.

4. 결 론

본 논문에서는 젖산 탈수 반응을 통한 아크릴산 생산에서 기존 NaY 제올라이트 촉매를 KOH 이온 교환 처리 및 Ca 이온을 도입하여 두 금속의 시너지를 통해 촉매 선택도 및 안정성을 증진하고자 하였다. 아울러 Ca염을 이온교환 및 함침법으로 각각 다르게 도입하여 촉매 산/염기 특성 및 활성에 미치는 영향을 조사하고, Ca염의 정확한 활성점 모델을 규명하고자 하였다. 먼저 NaY 촉매에 Ca염을 이온교환으로 도입한 후 경우, Ca의 큰 원자 반경으로 인해 비표면적의 심각한 감소가 관찰되었으며, 2:1 이온교환(Ca 1 : Na 2)에 의해 전체적인 산점/염기점 양이 줄어드는 특성을 나타내었다. 촉매 선택도 및 안정성 또한 NaY 모촉매 대비 훨씬 떨어지는 경향을 나타내었다. 반면 함침법으로 Ca염을 도입시, 비표면적과 기공 부피의 감소는 이온교환 촉매 대비 훨씬 적었으며, NaY 모촉매와 산점 특성은 유사하나 염기점의 세기가 훨씬 줄어드는 특성을 나타내었다. 이는 함침법 적용시 Ca염이 촉매 외피에 주로 CaO 형태로 존재하면서, Na^+ 루이스 산점과 더불어 새로운 염기점으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 촉매 반응 결과, 이러한 Ca 함침 NaY 촉매는 16시간 반응동안 안정적인 전환율과 최고 ~40%의 아크릴산 선택도를 나타내었다. 아크릴산 선택도를 보다 향상시키기 위해 NaY를 KOH로 이온교환하여, K 이온 도입 및 탈규소화를 통한 메조기공 형성 후 Ca를 함침해 보았다. 촉매 비표면적은 증가하였으나, 목표로 했던 아크릴산 선택도 상승은 나타나지 않았다. 촉매 염기점이 아크릴산 선택도 향상에 주요한 역할을 하는 것으로 관찰되어, KOH-NaY 촉매에 Ca 함침량을 기존 1 wt%에서 5 wt%까지 증가시켜 보았다. 그 결과 촉매 안정성을 24시간 동안 유지하면서, 아크릴산 선택도를 최고 65%까지 상승시킬 수 있었다. 향후 제올라이트 촉매 내 CaO 활성점의 위치/형태와 더불어 젖산 탈수 반응 메커니즘에 미치는 영향 규명에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2021학년도 부산대학교 4단계 BK21 대학원혁신 지원사업에 의한 연구임.

References

- Pagliari, M., "Glycerol: the renewable platform chemical," Elsevier (2017).
- Bonnotte, T., Paul, S., Araque, M., Wojcieszak, R., Dumeignil, F., and Katryniok, B., "Dehydration of lactic acid: the state of the art," *ChemBioEng Rev.*, **5**(1), 34-56 (2018).
- Zhang, X., Lin, L., Zhang, T., Liu, H., and Zhang, X., "Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over modified ZSM-5 catalysts," *Chem. Eng. J.*, **284**, 934-941 (2016).
- Wadley, D. C., Tam, M. S., Kokitkar, P. B., Jackson, J. E., and Miller, D. J., "Lactic acid conversion to 2, 3-pentanedione and acrylic acid over silica-supported sodium nitrate: reaction optimization and identification of sodium lactate as the active catalyst," *J. Catal.*, **165**(2), 162-171 (1997).
- Ghantani, V. C., Lomate, S. T., Dongare, M. K., and Umbarkar, S. B., "Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid using calcium hydroxyapatite catalysts," *Green Chem.*, **15**(5), 1211-1217 (2013).
- Zhang, J., Zhao, Y., Pan, M., Feng, X., Ji, W., and Au, C.-T., "Efficient acrylic acid production through bio lactic acid dehydration over NaY zeolite modified by alkali phosphates," *ACS Catal.*, **1**(1), 32-41 (2011).
- Zhang, J., Zhao, Y., Feng, X., Pan, M., Zhao, J., Ji, W., and Au, C.-T., " Na_2HPO_4 -modified NaY nanocrystallites: efficient catalyst for acrylic acid production through lactic acid dehydration," *Catal. Sci. Technol.*, **4**(5), 1376-1385 (2014).
- Wang, H., Yu, D., Sun, P., Yan, J., Wang, Y., and Huang, H., "Rare earth metal modified NaY: Structure and catalytic performance for lactic acid dehydration to acrylic acid," *Catal. Commun.*, **9**(9), 1799-1803 (2008).
- Jie, Y., Dinghua, Y., Peng, S., and Huang, H., "Alkaline earth metal modified NaY for lactic acid dehydration to acrylic acid: effect of basic sites on the catalytic performance," *Chinese J. Catal.*, **32**(3-4), 405-411 (2011).
- Friend, C. M., and Xu, B., "Heterogeneous catalysis: a central science for a sustainable future," *Acc. Chem. Res.*, **50**(3), 517-521 (2017).
- Sun, P., Yu, D., Fu, K., Gu, M., Wang, Y., Huang, H., and Ying, H., "Potassium modified NaY: A selective and durable catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid," *Catal. Commun.*, **10**(9), 1345-1349 (2009).
- Peng, J., Li, X., Tang, C., and Bai, W., "Barium sulphate catalyzed dehydration of lactic acid to acrylic acid," *Green Chem.*, **16**(1), 108-111 (2014).
- Murphy, B. M., Letterio, M. P., and Xu, B., "Catalytic dehydration of methyl lactate: Reaction mechanism and selectivity control," *J. Catal.*, **339**, 21-30 (2016).
- Murphy, B. M., Letterio, M. P., and Xu, B., "Catalyst deactivation in pyridine-assisted selective dehydration of methyl lactate on NaY," *ACS Catal.*, **7**(3), 1912-1930 (2017).
- Murphy, B. M., Letterio, M. P., and Xu, B., "Selectivity Control

- in the Catalytic Dehydration of Methyl Lactate: The Effect of Pyridine,” *ACS Catal.*, **6**(8), 5117-5131 (2016).
16. Gilles, F., Blin, J.-L., Toufar, H., Briend, M., and Su, B.-L. “Double interactions between ammonia and a series of alkali-exchanged faujasite zeolites evidenced by FT-IR and TPD-MS techniques,” *Colloids and Surfaces A: Phy. Eng. Aspects*, **241**(1-3), 245-252 (2004).
 17. Lari, G. M., Puértolas, B., Frei, M. S., Mondelli, C., and Péré Ramírez, J., “Hierarchical NaY zeolites for lactic acid dehydration to acrylic acid,” *ChemCatChem*, **8**(8), 1507-1514 (2016).
 18. Näfe, G., López-Martínez, M.-A., Dyballa, M., Hunger, M., Traa, Y., Hirth, T., and Klemm, E., “Deactivation behavior of alkali-metal zeolites in the dehydration of lactic acid to acrylic acid,” *J. Catal.*, **329**, 413-424 (2015).
 19. Zhang, L., Theng, D. S., Du, Y., Xi, S., Huang, L., Gao, F., Wang, C., Chen, L., and Borgna, A., “Selective conversion of lactic acid to acrylic acid over alkali and alkaline-earth metal co-modified NaY zeolites,” *Catal. Sci. Technol.*, **7**(24), 6101-6111 (2017).