

일반강연 II-1

바나듐 코팅 촉매막 반응기의 제조 및 특성에 관한 연구

정지훈(정), 홍석인(정)

고려대학교 화학공학과

The preparation and characteristics of V_2O_5 coated membrane reactor

J.H. Jung, S.I. Hong

Dept. of chemical engineering, Korea university

부분 산화반응에 주촉매로 사용되는 바나듐 (V_2O_5)을 담체 내부에 코팅하기 위한 방법과 조건을 찾고, 제조된 바나듐막의 구조적 전자적 특성과 투과도 특성을 알아보며 이 바나듐막을 코팅한 막반응기를 이용하여 탄화수소의 부분 산화반응을 수행하여 그 반응특성을 알아보았다.

바나듐 막은 솔-겔법으로 제조되었고, 바나듐 솔은 V_2O_5 를 900-1000°C에서 용융시켜 액체 상태로 만든 후 증류수에 순간적으로 부어서 제조하였다. aging 시간에 따른 점도변화를 조사하여 안정된 솔의 제조 조건을 찾았으며, 솔을 Vycor 유리와 다공질 알루미늄 나 튜브 내벽에 filling 하여 코팅한 후 건조하였다. 결정화를 시키기 위해서 상온에서 400°C 까지 온도를 상승시킨 후 최종온도에서 1시간동안 방치한다.

바나듐 필름의 비표면적은 11.7 m^2/g , 평균 기공크기는 3.3 nm 로 기체의 분리와 반응에 모두 적합한 값이었다. 바나듐 필름을 DTA 분석한 결과 결정화는 470°C 에서 완결되며, TGA 분석 결과 480°C 까지 무게감소가 있었으며 이로부터 적절한 열처리 온도는 400°C 로 정할수 있었다. XRD 분석 결과 열처리에 의해 부분산화 반응의 주 활성점인 $2\theta = 20.6^\circ$ 의 [010] 평면만이 선택적으로 성장하였다. SEM 분석으로부터 막의 두께와 열처리 전후의 표면 및 단면의 모양을 확인하였고, TEM 분석으로부터 열처리에 따른 막의 조직 변화와 기공 크기를 알수 있었다. 전자의 diffraction pattern으로 부터 비정질의 유리형태의 막이 단결정의 결정질 유리 형태로 바뀌어 졌음을 알 수 있었다. UV-DRS 분석결과 열처리 전에는 나타나지 않던 전자 전이 에너지가 열처리 시간과 온도를 증가 시킴에 따라 점점 크게 나타났고, 옥살산을 넣어 주면 에너지 값은 더 커졌다.

Vycor튜브와 알루미늄에 막을 입힌 후에 각종기체에 대한 투과도 실험을 한 결과 지지체만을 사용한 값에 비해 투과량이 1/10 정도로 줄었고, 투과 선택도는 커졌다. butene의 경우 바나듐을 코팅한 막에서 다른 기체에 비해 월등히 높은 투과도를 보였는데, 다공성 막에서 기상 흐름만을 고려 할 때는 반대의 결과가 나오므로 이는 표면 흐름(surface flow)이 크게 작용했다고 생각된다. 기체 상호간의 표면 흐름의 상대적인 양을 알기 위하여 막의 흡착 실험을 하였다. 다공성 막에서는 기체가 기공 표면에 응축됨에 따라 농도구배에 의한 표면흐름이 나타나게 되므로, 압력에 따른 기체의 흡착량으로 부터 표면 흐름의 정도를 예측 할 수 있었다. 그림 1에서 보면 산소와 메탄에 비하여 부텐의 흡착량은 약 14배에 달하였고, 이는 부텐이 막을 투과할때 표면흐름이 그만큼 많다는 것을 의미한다.

탄화수소로 부터 무수말레산을 제조하는 부분 산화반응에 막반응기를 적용시키기 위하여 위하여, 1-butene은 질소와 혼합하여 막반응기 내부로 통과 시키고 산화제인 산소는 반응기 외부로부터 막을 통하여 제한적으로 주입 시켰다. 반응물을 기체상태로 섞어서 주입하는 경우 완전 산화반응과 부분산화반응이 경쟁적으로 일어나지만, 막반응기에서는 바나듐막의 기공속에서만 반응이 일어나게 해줌으로 완전 산화반응을 유발시키는 기상반응을 최소화 할 수 있었다. 따라서 반응물의 주입조건에 따라 부분산화반응의 주생성물인 무수말레산의 선택도는 95%까지 높일 수 있었다.(그림 2)

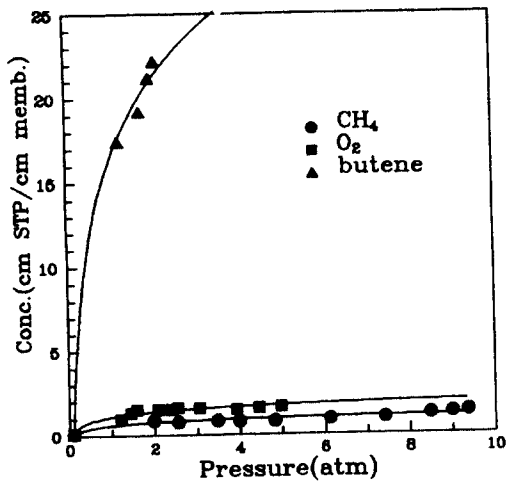


Fig. 1. The amount of sorption gases in vanadium membrane

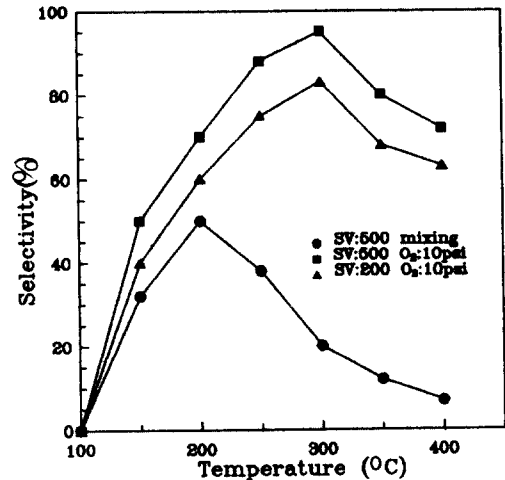


Fig. 2. The selectivity of maleic anhydride from butene