

## 메탄올로부터 탄화수소 합성을 위한 촉매연구

정길모·이호인

서울대학교 공과대학 공업화학과  
(1987년 4월 20일 접수, 1987년 11월 9일 채택)

### A Study on the Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Methanol

Gil-mo Jeong and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering,  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 20 April 1987; accepted 9 November 1987)

#### 요 약

여러가지 탄화수소 중에서 저급 올레핀의 생성을 위하여 메탄올로부터 탄화수소로의 기상 전이반응에 Y-형 제올라이트와 이온교환된 Y-형 제올라이트의 역할과 적용성에 대해서 연구하였다. 전반적으로, 실험은 상압하에서 반응온도 400 °C, 메탄올/ 질소 몰비 1, 액체공간속도 0.79 gr-feed/hr·gr-cat을 택하여 수행하였다. 메탄올 전환반응에 미치는 온도, 메탄올 분압, 접촉시간 및 촉매의 비활성화 과정 및 그 영향에 대하여 연구하였는데, 생성물 분포에 미치는 온도의 영향은 미미하였고 메탄올의 분압을 낮추고 접촉시간을 줄임으로써 저급 올레핀에 대한 선택도를 증가시킬 수 있었고, 촉매의 비활성화가 진행됨에 따라 전환율은 감소하나 저급 올레핀의 선택도는 증가하였다. 또한 촉매의 이온교환 효과에 대해서도 연구하였는데, 이온교환된 촉매는 저급 올레핀에 대한 선택도와 촉매의 수명을 모두 향상시켰다.

**Abstract**—The catalytic performance and availability of Y-type zeolite and ion-exchanged Y-type zeolite were studied in vapor phase methanol conversion to hydrocarbons in order to get low olefins among various hydrocarbons. In general, the experiments were carried out at 400 °C, equimole of methanol and nitrogen, 0.79 gr-feed/hr·gr-cat of LWHSV (Liquid Weight Hourly Space Velocity) and under atmospheric pressure. The study was performed for the effects of temperature, partial pressure of methanol and contact time on product distribution, and it was extended to the deactivation process of catalyst and its effect on product distribution. Temperature was less effective than the other reaction parameters, and the selectivity for low olefins was improved by lowering partial pressure of methanol and by reducing contact time. As deactivation proceeded, the selectivity for low olefins was increased. The effect of ion-exchange was also studied. It was revealed that the ion-exchange of catalyst could improve both of the selectivity for low olefins and catalyst's life time.

#### 1. 서 론

70년대의 두 번에 걸친 석유파동은 원유가격의 급상

승을 초래하였으며, 이는 많은 연구단체들로 하여금 석유 대체를 위한 연구 활성화에 촉진제 역할을 하였다. 이러한 석유 대체 연구의 에너지적 측면에서는 태양에너지

지, 조력, 풍력, 수력, 수소의 이용 등이 고려되고 있고, 화학제품의 원료로서는 나프타 크래킹을 대신하여  $C_1$ -화학에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

$C_1$ -화학은 합성가스, 메탄올, 포름알데히드 등과 같이 탄소가 하나인 물질로부터 탄소-탄소 결합을 가지는 물질을 합성하는 공정을 말한다. 이러한  $C_1$ -화학 중에서도 메탄올을 원료로 하는 것이 자금의 주 관심사인데, 이는 메탄올이 석탄으로부터 나오는 합성가스로부터 생성이 가능하고 또한 유가의 상승에 따라 경제적 우위를 점할 수 있기 때문이다. 더불어 메탄올로부터의 탄화수소 합성이 산업화될 경우 메탄올의 생산이 늘어나 그 경제성은 배가될 전망이다.

메탄올로부터 탄화수소를 합성하려는 시도는 먼저 메탄올로부터 휘발유를 합성하는 공정, 즉 MTG(methanol to gasoline) process로부터 시작되었는데 이는 이미 1976년 미국의 Mobil 사에 의해서 산업화되었다. 요즘의 새로운 방향은 메탄올로부터 올레핀을 합성하는 공정, 즉 MTO(methanol to olefin) process를 연구하는 것이다.

본 연구는 메탄올로부터 탄화수소를 합성하는 연구 중 주로 저급 올레핀의 생성에 관심을 가지고 여러가지 제올라이트계 촉매의 활성과 저급 올레핀에 대한 선택도를 알아본 후 그 중에서 활성이 우수한 Y-형 제올라이트를 선택하여 반응온도, 메탄올 분압 및 접촉시간이 메탄올 전환반응에 미치는 영향을 알아보는 연구와, 촉매의 비활성화 과정과 재생에 관한 연구 및 Y-형 제올라이트의 금속 이온교환 효과에 대한 연구를 행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매

HM은 미국의 Strem Chemicals사의 시약을 그대로 사용하였다. HX, HY-제올라이트는 미국의 Strem Chemicals사의 Na-형 제올라이트 일정량을 취하여 1 N  $NH_4Cl$  용액으로 가열 교반하면서 수차 이온교환하여  $NH_4$ -형 제올라이트를 만든 후 이를  $Cl^-$  이온이 검출되지 않을 때까지 수차 증류수로 세척한 후, 130°C 및 500°C에서 각각 3시간씩 건조, 소성하여 만들었다. 금속 이온교환된 Y-형 제올라이트는  $NH_4$ -형 Y-제올라이트를 이온교환하고자 하는 금속의 질산염 또는 할로젠화물의 1N 수용액으로 이온교환한 후 세척, 건조, 소성하여 만들었다. 건조 및 소성조건은 앞의 경우와 같았다.

이들 촉매에 대하여 표면적 분석과 원소분석을 행한

Table 1. Properties of catalysts.

catalyst	metal content (wt %)	specific surface area ( $m^2/g$ )
HM		445
HX		328
HY		561
HKY	10.5	509
HBaY	12.1	598
HLaY	10.8	505
HPbY	25.3	418
HSrY	12.3	519
DHY <sup>a)</sup>		98
RHY <sup>b)</sup>		541

a) deactivated HY

b) regenerated HY

결과를 Table 1에 나타내었다.

### 2-2. 실험 방법

실험에 사용된 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 stainless steel로 제작되었고, 반응온도는 chromel-alumel 열전쌍 온도조절기에 의하여 조절되었다. 반응 생성물 분석은 G.C.에 의하였는데 사용된 column은 Porapak Q 4m와 Porapak P 3m를 직렬

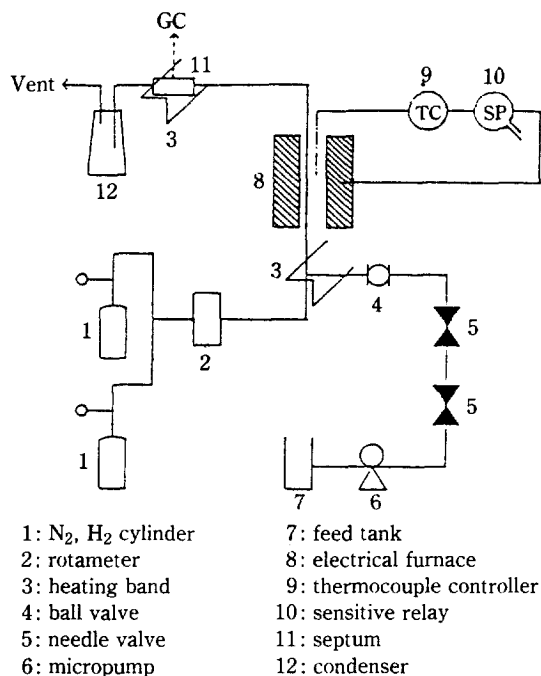


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

로 연결한 것이었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. HX, HY, HM의 활성 비교

HX, HY, HM에 대하여 메탄올 전환반응을 행하여 그 초기 활성을 Table 2에 나타내었다. HX의 반응온도가 HY, HM보다 높은 500 °C인 것은 HX의 경우엔 400 °C에서 전환율이 미미하여 HY, HM과의 합리적인 활성 비교가 불가능했기 때문이다. 전환율은 HX가 가장 낮은 것으로 나타났는데, 이는 본 실험조건의 접촉시간에서 메탄올 전환반응을 일으키기에 충분한 세기의 산점의 수가 단위표면적당 HX에서 상대적으로 가장 적은 것에 기인하는 것으로 생각된다.

생성물 분포를 보면 HX는 저급 올레핀이 주종이 되며 HM은 paraffin이 주종이 되고 HY는 그 중간형태이다. H. Itoh 등[1]은 촉매의 acid property가 메탄올 전환반응에 크게 영향을 미친다고 하였다. 또한 이들은 HM과 HY의 비교에서 HM이 C<sub>4</sub> 이하의 탄화수소 구성에서 HY보다 paraffin 구성이 높다고 하였다. 한편 Hidalgo 등[2]은 TPD 실험을 통하여 HM의 acid strength가 HY보다 크다고 하였다. Breck[3]에 의하면 HX, HY, HM의 Si/Al 비의 크기는 HX < HY < HM의 순서이며, 따라서 acid strength는 HX <

HY < HM이라고 하였다. 그러므로 HX에선 약한 산점의 생성물인 저급 올레핀이 주종이 되고, HM은 강한 산점의 생성물인 paraffin이 주종이 되며 HY는 그 중간형태를 취하게 되는 것으로 생각된다.

HX, HY, HM의 비활성화 속도는 Fig. 2에서 보듯이 HM > HX > HY인데 이는 이들 제올라이트 촉매의 비표면적과 acid strength와 관련이 있으리라고 생각된다. 이러한 탄화수소 생성 반응에 사용되는 촉매의 비활성화 원인은 주로 coke deposition으로 알려져 있는데, 이러한 coke deposition은 site coverage (poisoning)에 의하여 촉매의 활성을 떨어뜨리고 pore blocking으로 반응물의 활성점으로서의 접근을 막아 전반적으로 촉매의 활성을 떨어뜨리는 것으로 생각된다[4]. 이러한 coke의 precursor는 polymethylbenzene으로 알려져 있는데[5], 이러한 polymethylbenzene은 메탄올 전환반응에서 매우 강한 산점에서 생성되며 이로 인하여 산점의 강도가 가장 센 HM이 가장 비활성화 속도가 빠르리라 생각된다. 그런데 산점의 강

Table 2. Comparison of product distributions on various catalysts<sup>a)</sup>.

	HM	HX <sup>b)</sup>	HY
methanol	0.23	5.43	-
dimethylether	0.44	4.89	-
hydrocarbons <sup>c)</sup>	99.33	89.68	100.00
CH <sub>4</sub>	10.28	1.92	0.17
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.00	12.43	19.24
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.35	0.39	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.58	22.28	2.16
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	59.56	1.43	9.01
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6.96	17.76	39.59
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.31	8.78	-
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6.74	4.52	2.97
n-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-	2.70	-
C <sub>5</sub>	4.12	13.72	18.50
C <sub>6</sub>	-	13.87	8.36

a) Reaction temp.: 400 °C, LWHSV: 0.79-MeOH/g-cat-hr, P<sub>MeOH</sub>: 0.5 atm

b) Reaction temp.: 500 °C

c) Each hydrocarbon is normalized by all the hydrocarbons produced (100%).

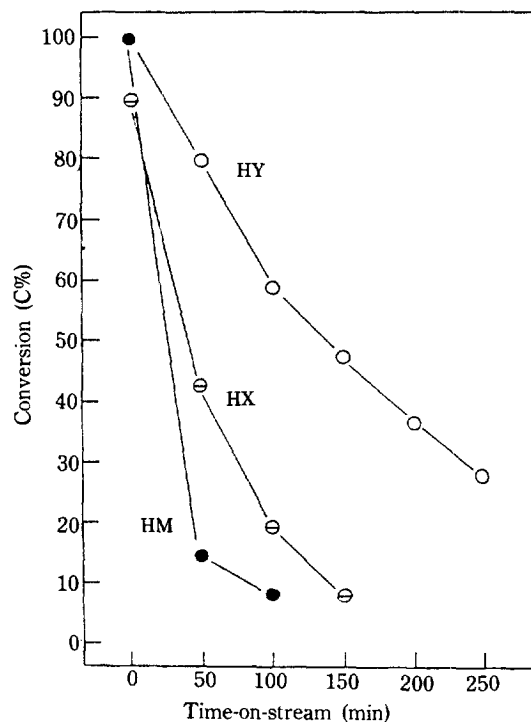


Fig. 2. Conversion of methanol conversion reaction over various catalysts.

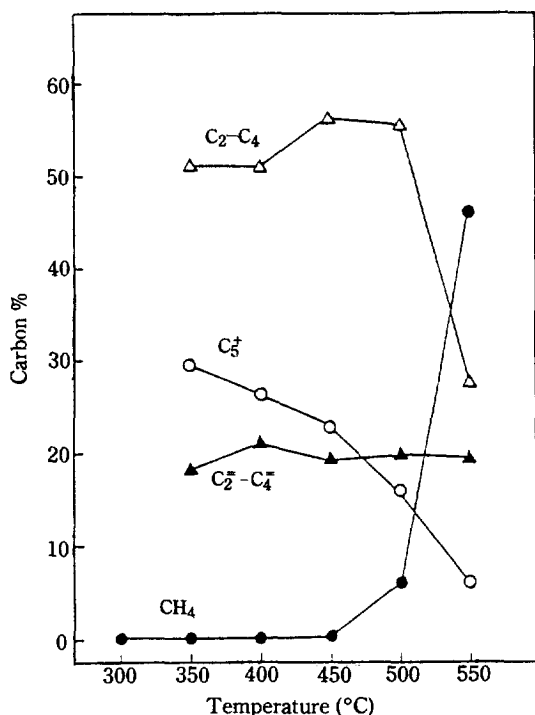
Reaction temp.: 400 °C for HM, HY  
500 °C for HX

LWHSV: 0.79 g-MeOH/g-cat-hr  
P<sub>MeOH</sub>: 0.5 atm

도가 가장 약한 HX가 HY보다 비활성화 속도가 빠른 것은 HX의 표면적이 Table 1에서 보는 바와 같이 매우 작은 것으로 보아, 산점 강도 이외에, 전환반응을 일으킬 수 있는 세기의 전체 산점수에 비례하는 표면적이 관여하는 것으로 생각된다. 이러한 실험결과를 바탕으로 활성이 우수하고 저급 올레핀에 대한 선택성이 있는 HY를 택하여 다음의 실험을 행하였다.

### 3-2. 반응온도에 의한 영향

HY-제올라이트 촉매를 사용하여 각 반응온도에 대한 생성물 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 300 °C 이하에선 dimethyl ether만을 생성하였고, 350 °C~450 °C 범위에선 다양한 탄화수소를 생성하였는데 그 변화는 크지 않았다. 그러나 반응온도가 450 °C를 넘어 고온으로 이동됨에 따라 생성물 분포에 급격한 변화가 일어나 methane이 크게 늘어나고  $C_5^+$ 의 탄화수소와  $C_2 \sim C_4$  paraffin은 급격히 감소하고,  $C_2^- \sim C_4^-$  올레핀은 변화가 작았다. 이렇게 생성물 분포가 온도 300 °C 이하의 저온과 350 °C~450 °C의 중온과 450 °C 이상의 고온에서



**Fig. 3. Effect of reaction temperature on methanol conversion over HY-zeolite.**  
LWHSV: 0.79 g-MeOH/g-cat·hr  
 $P_{MeOH}$ : 0.5 atm

서로 다른 것은 각 온도범위에서 생성물분포를 좌우하는 반응 메커니즘의 main elementary step이 서로 다르기 때문이라고 생각된다. 300 °C 이하의 저온에서 메탄올 전환반응을 지배하는 주 반응은 메탄올과 dimethyl ether와의 평형반응인데 이는 Derouane 등 [6]이  $C^{13}$  NMR을 사용하여 ZSM-5 촉매에 대하여 메탄올 전환반응을 연구한 결과 150 °C~200 °C에서 dimethyl ether를 형성한다고 하였음으로써 알 수 있다. 350 °C~450 °C의 중온에서는 메탄올의 탄화수소로의 전환반응이 주 반응이 되고 450 °C 이상의 고온에서는 기 형성된 탄화수소의 secondary cracking이 반응을 지배하는 주 반응 메커니즘이 되어 methane과 저급 올레핀이 주 생성물이 된다고 생각된다[7]. 저급 올레핀에 비하여 methane의 증가가 두드러진 것은 탄화수소의 secondary cracking시 한 분자의 탄화수소로부터 1분자 이상의 methane이 발생하고 있음을 암시한다.

### 3-3. 메탄올 분압의 영향

HY-제올라이트 촉매를 사용하여 메탄올 전환반응에 대한 메탄올 분압의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 메탄올 분압이 증가함에 따라 저급 올레핀은 감소하고 paraffin과  $C_5^+$  탄화수소는 증가하는 현상을 보여주었다. 이것은 메탄올의 분압이 작을 때에는 흡착된 메탄올 또는 초기 생성물(dimethyl ether, propylene 등)과 기상의 메탄올 대신에 carrier gas인  $N_2$ 와의 충돌 기회가 많아져, series reaction인 본 반응의 초기 단계에서 반응이 멈추어 저급 올레핀 정도에서 멈추는 것이 많아져 저급 올레핀이 늘어나는 것으로 보이며, 메탄올의 분압이 증가함에 따라 메탄올과 생성된 탄화수소, 탄화수소와 탄화수소간의 반응 기회가 많아지기 때문에 series reaction의 말기적 생성물인 paraffin과  $C_5^+$  탄화수소량이 늘어나는 것으로 보인다.

이러한 결과는 Chang 등[8]의 결과와 잘 일치하는데, 이들은 메탄올 분압을 낮춤으로써 oxygenate(산소를 함유하는 화합물)인 메탄올과 dimethyl ether의 반응을 저급 올레핀 정도에서 멈출 수 있다고 보고하였고, 이런 낮은 분압의 효과는 반응 경로에서 dehydration과 aromatization step의 상대적 속도를 변화시킬 수 있기 때문이라고 하였다. 또한 Chang 등[9]은 순수한 메탄올 주입량으로 압력을 증가시키면서 실험한 결과, 저급 올레핀 성분이 감소하는 것을 보았다. 이러한 모든 결과는 같은 접촉시간이라도 생성물 분포는 메탄올의 분압에 크게 영향을 받음을 보여준다.

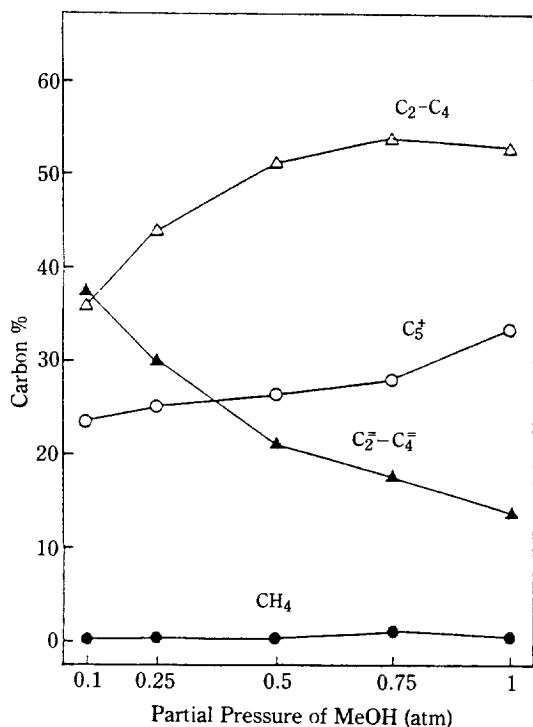
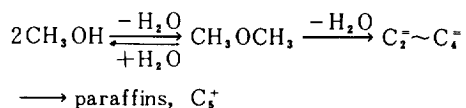


Fig. 4. Effect of partial pressure of methanol on methanol conversion over HY-zeolite.

Reaction temperature: 400 °C  
LWHSV: 0.79 g-MeOH/g-cat-hr

### 3-4. 접촉시간의 영향

HY-제올라이트를 사용하여 공간속도를 변화시킴으로써 접촉시간을 변화시켜 얻은 생성물 분포의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 본 실험의 범위 내에서 주 생성물은 dimethyl ether, 저급 올레핀, paraffin 및 C<sub>5</sub><sup>+</sup> 탄화수소의 순서로 변화하였다. 이러한 결과는 Chang과 Silvestri[7]가 ZSM-5 촉매상에서 실험한 결과와 잘 일치하는데, HY-제올라이트 상에서도 다음과 같은 reaction scheme을 따라 메탄올 전환반응이 일어남을 암시한다.



이러한 접촉시간에 따른 생성물 분포의 변화를 ethylene, propylene, butene, butane 등의 주 생성물에 대하여, 산소를 함유한 반응물 MeOH와 중간생성물 DME를 제외한 전체 탄화수소를 100%로 Fig. 6

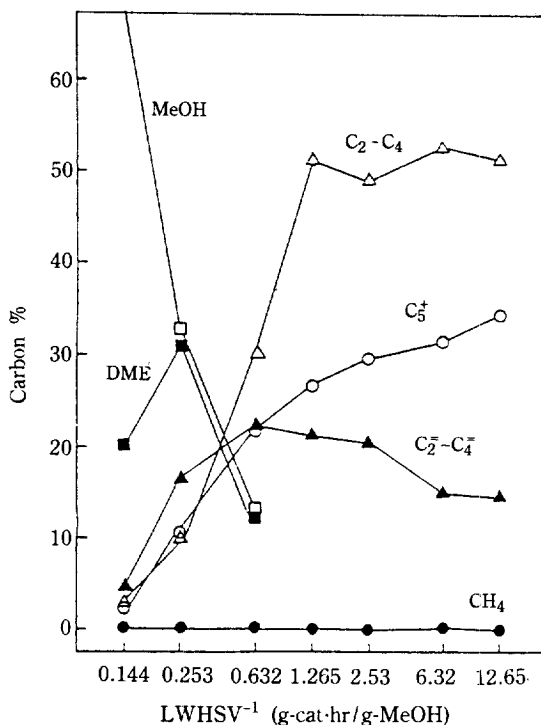


Fig. 5. Effect of contact time on methanol conversion over HY-zeolite.

Reaction temperature: 400 °C  
P<sub>MeOH</sub>: 0.5 atm

에 나타내었다. 접촉시간이 증가함에 따라 butane은 계속 증가하다 정체하고, propylene, butene은 계속 감소하며 ethylene은 변화가 작았다. 이와 같은 결과는 메탄올 전환반응의 반응기구가 propylene, butene을 초기 생성물로 하고 말기적 생성물로서 butane을 생성함을 알려준다. 이는, ethylene이 초기 생성물이라면 ethylene은 propylene보다 메탄올에 대한 반응성이 매우 작고[10], 또한 Anderson 등[11]이 H-ZSM-5 촉매상에서 propylene과 ethylene의 반응성을 연구한 결과인 ethylene의 반응성이 propylene보다 매우 작음으로, 접촉시간이 작아짐에 따라 ethylene의 선택도가 급격히 증가하여야 하나, 본 실험결과에 의하면 접촉시간이 작아짐에 따라 ethylene 보다는 오히려 propylene 및 butene의 선택도가 증가함으로써 알 수 있다. 이상과 같은 결과를 다음의 반응 메커니즘을 통하여 살펴 볼 수 있다. 메탄올로부터 생성된 dimethyl ether는 다음과 같은 반응 메커니즘을 통하여 ethylmethylether를 생성한다[10].

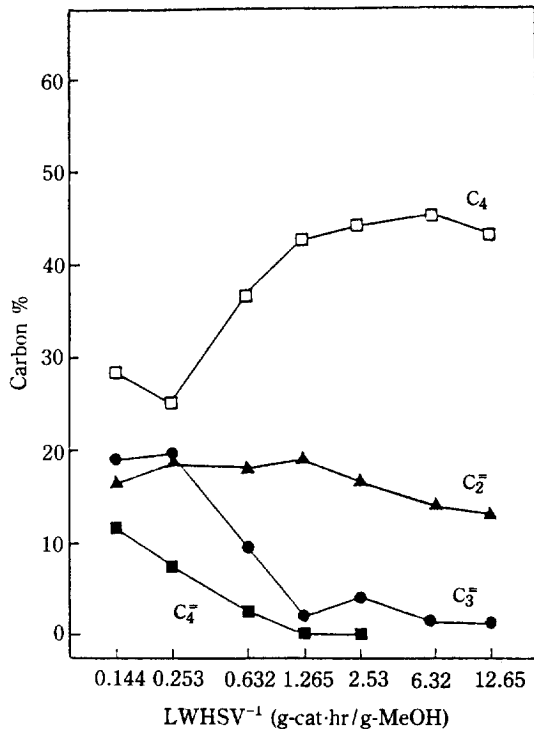
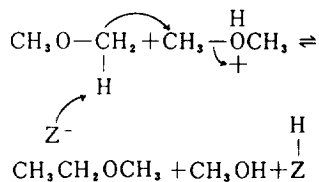
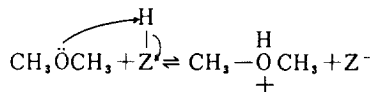


Fig. 6. Effect of contact time on methanol conversion over HY-zeolite.

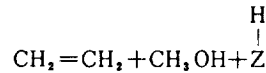
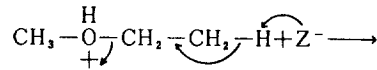
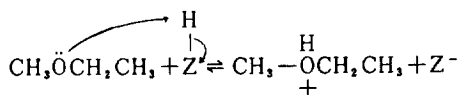
Reaction temperature: 400 °C  
P<sub>MeOH</sub>: 0.5 atm



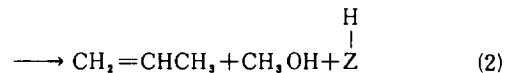
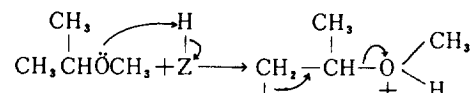
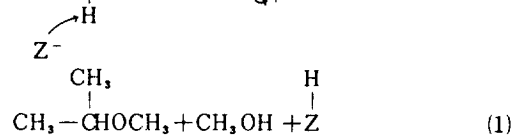
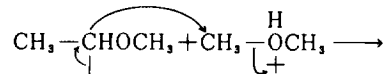
여기서 Z는 제올라이트의 본체를, 화살표는 전자의 이동을 각각 의미한다.

이와 같이 생성된 ethylmethylether는 다음의 2가지 route를 통하여 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다[12].

Route 1)

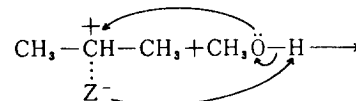
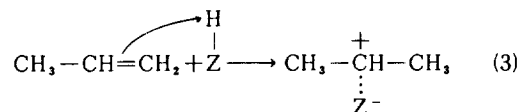


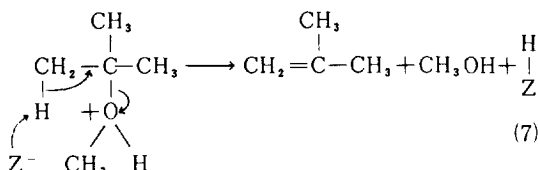
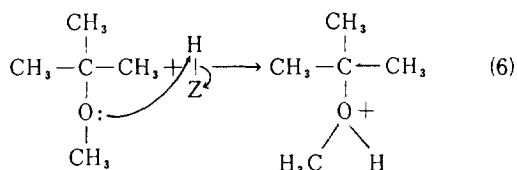
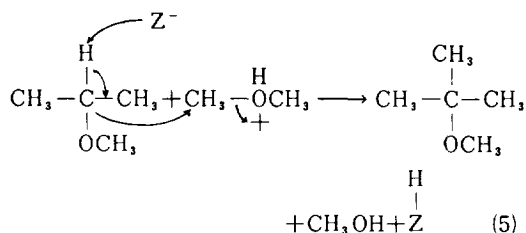
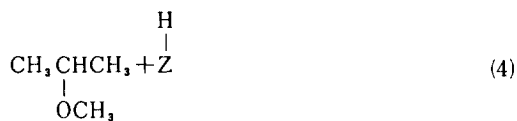
Route 2)



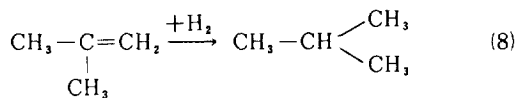
여기서 Route 1)은 ethylene을 생성하는 과정에서 1° carbocation을 경유하고, Route 2)는 propylene을 생성하는 과정에서 2° carbocation을 경유하므로 Route 1)보다는 Route 2)를 통하여 반응이 선택적으로 진행되리라 생각된다. 그러나, 접촉시간이 매우 짧거나 촉매의 비활성화가 심화되어 Route 2)와 같은 bimolecular reaction이 어려워질 때는 Route 1)과 같은 unimolecular reaction이 favor해지므로 ethylene을 생성하게 된다. 이렇게 생성된 ethylene은 반응성이 작아서 그 상태로 촉매층을 떠나므로, 접촉시간이 매우 짧은 경우나 촉매가 충분히 비활성화된 경우에도 ethylene은 상당한 선택도를 가지게 된다. 이와 같은 경우가 아니면 Route 2)와 같이 propylene이 선택적으로 생성된다.

위와같은 경로로 생성된 propylene은 메탄올과의 반응성이 좋으므로 쉽게 다음과 같은 경로를 거쳐 butene으로 되리라 생각된다[6, 10].





이와 같이 생성된 butene은 propylene과 함께 계속 반응하여 aromatic 화합물 등의 탄소 수가 큰 탄화수소를 만들거나 혹은 수소와 반응하여 butane을 생성하게



되는 것으로 보이는데, 이 butane은 매우 inert하므로 [13] 반응이 종결되게 된다. 이러한 butane의 생성과정과 의미에 대해서 다음 3-5항에서 자세히 고찰하겠다.

여기서 ethylene이 생성되는 메카니즘을 고찰해보면 dimethyl ether의 탈수반응에 의한 것을 완전히 배제할 수는 없으나, ethylene의 source로서는 이미 형성된 carbon 수가 큰 화합물의 cracking에 의하는 것으로 [14] 생각된다.

### 3-5. 촉매의 비활성화 과정과 이의 영향

촉매사용 시간의 경과에 따른 생성물 분포의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 촉매의 coking 현상에 의해 촉매의 비활성화가 진행되어 생성물 분포의 양상이 크게 바뀜을 보여주고 있다. 비활성

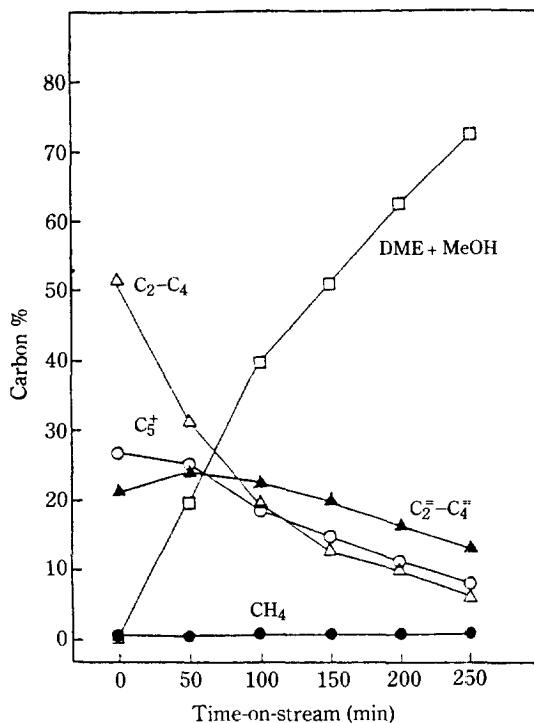


Fig. 7. Product distribution of methanol conversion over HY-zeolite.

Reaction temperature: 400 °C  
LWHSV: 0.79 g-MeOH/g-cat·hr  
P<sub>MeOH</sub>: 0.5 atm

화가 진행됨에 따라 paraffin과 C<sub>5</sub><sup>+</sup> 탄화수소는 급격히 감소하는 반면, 올레핀은 비교적 감소 속도가 늦어 상대적으로 생성물 분포에서 우위를 점하고 있음을 알 수 있다. 이러한 생성물 분포의 변화는 주로 촉매의 산점의 변화에 기인한다고 보여진다. 즉, 강한 산점은 메탄올 전환반응을 그 최종 단계인 aromatic 화합물 단계까지 진행시키는데, 이 aromatic 화합물은 촉매 활성 저하의 주 요인인 coke deposition의 precursor로 알려져 있어 [5], 이 강한 산점이 먼저 활성을 잃게 되므로 전반적으로 촉매는 산점의 수도 줄고 산점의 세기도 약해지리라고 생각된다. 그러므로 비활성화가 진행됨에 따라 미반응 물질인 메탄올과 dimethyl ether는 계속적인 증가를 보이게 되고 메탄올 전환반응의 초기 생성물인 저급 올레핀은 상대적으로 우위를 점하게 된다. 이러한 현상은 Fig. 8을 보면 더욱 상세히 알 수 있는데, butane은 계속 감소하고 propylene과 butene은 계속 증가하며 ethylene은 변화가 작은 것을 보여준다. 이러한 결과는 앞의 3-4항과 같은 결과로서, 촉

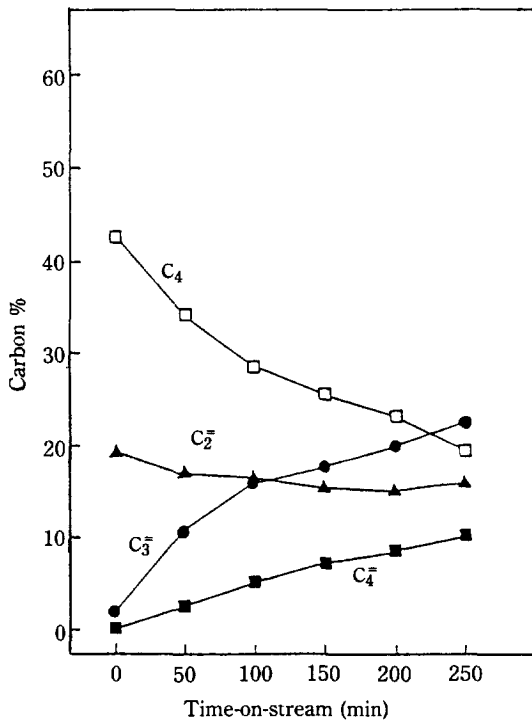
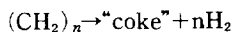


Fig. 8. Some product distribution of methanol conversion over HY-zeolite on hydrocarbon basis.

Reaction temperature: 400 °C  
LWHSV: 0.79 g-MeOH/g-cat-hr  
P<sub>MeOH</sub>: 0.5 atm

매의 산점이 약화됨에 따라 반응 생성물의 분포가 반응 초기 단계의 양상으로 되돌아 가고 있음을 보여준다.

본 실험에서 butane의 주 성분은 iso-butane으로, 이 화합물은 촉매사용 초기에 매우 다량이 생성되는데 이는 촉매의 coking 현상과 밀접한 관련이 있는 것으로 보여진다. 이는 3-4항의 식(8)을 보면 butane이 형성되기 위해선 H<sub>2</sub>가 필요한데, 반응 초기엔 강산점이 많으므로 coking 현상이 급격히 일어나는데, 이는 다 음과 같이 H<sub>2</sub>를 방출하므로[15] 실험



초기에 다량의 iso-butane이 생성되는 것으로 보인다.

### 3-6. 촉매의 재생 및 재생촉매의 활성

본 실험에 사용된 HY-제올라이트는 비활성화 속도가 빠르기 때문에 비활성화된 촉매의 재생 실험을 행하였다. 재생조건은 30 ml/min의 유속으로 공기를 불어

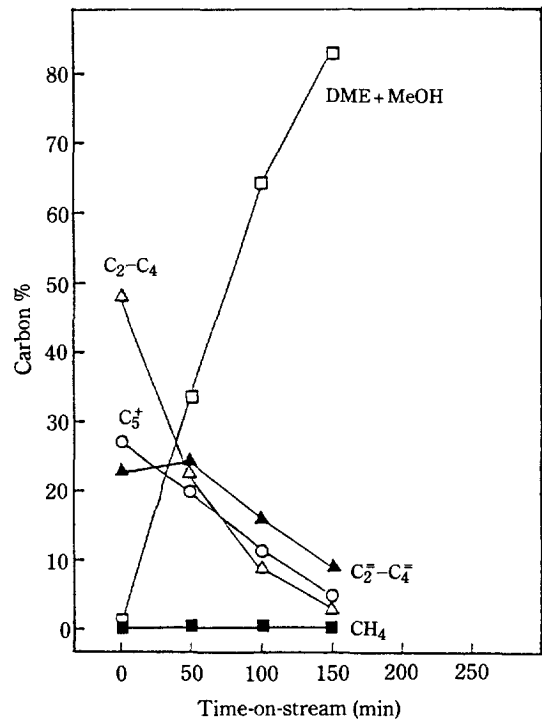


Fig. 9. Product distribution of methanol conversion over regenerated HY-zeolite.

Reaction temperature: 400 °C  
LWHSV: 0.79 g-MeOH/g-cat-hr  
P<sub>MeOH</sub>: 0.5 atm

넣으면서 500 °C에서 10시간으로 하였다. 재생된 촉매의 표면적을 측정된 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 거의 재생되는 것으로 보였다.

이 재생된 촉매로 반응시킨 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과 재생된 촉매의 저급 올레핀의 선택도는 약간 향상되었으나 비활성화 속도는 빠름을 알 수 있었다. 이는 "coke"의 본질이 pseudographite 구조로서 [16] 이 coke 중의 일부는 본 실험에서 행한 재생조건에서 제거되지 아니하고, 재생촉매가 반응에 사용될 때 coking 현상을 가속화시키는 것으로 보인다.

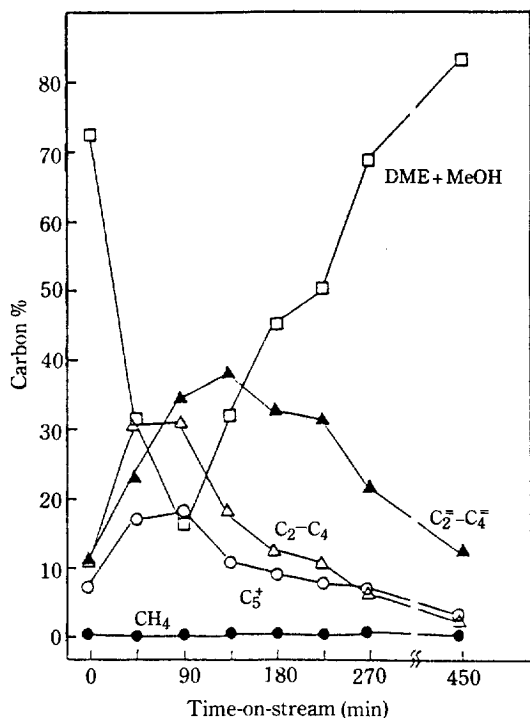
### 3-7. 이온교환된 촉매의 활성

본 실험에 사용된 촉매의 저급 올레핀에 대한 선택도를 향상시키고 촉매의 비활성화 과정을 억제하기 위하여 Y-type 제올라이트에 K, Ba, Pb, Sr, La로 이온교환하여 반응시켰다. 그 결과 K로 이온교환된 촉매는 dimethyl ether만을 생성하였고 다른 이온으로 교환된 촉매는 다양한 탄화수소의 생성을 보여주었는데



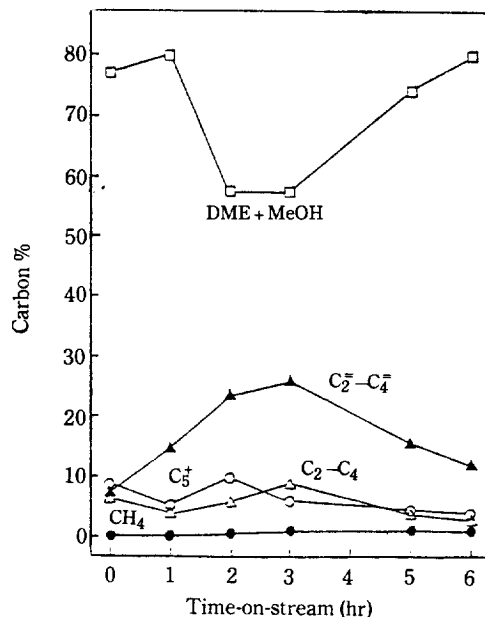
그 결과를 Figs. 10~13에 나타내었다. 이 결과로 이온 교환에 의해서 촉매의 활성이 크게 변화됨을 알 수 있었다. 금속 이온교환된 촉매의 B 산성은 제올라이트 pore 내에 있는  $H_2O$ 를 polarize해서 얻게 되는데[3], 이런 polarizing power는 charge/ionic radius, 즉  $e/r$ 에 의존하게 된다[17]. 즉  $e/r$ 이 클수록  $H_2O$ 를 polarizing하는 power가 커져서 그 이온으로 교환된 촉매의 산도는 세어지게 된다. 이를 알아보기 위하여 Fig. 14에 각 촉매의 초기 활성을 dimethyl ether를 벤 전환율과 저급 올레핀의 선택도에 대해서, Table 3에서 구한  $e/r$ 에 관하여 나타내었다. Data가 약간 scatter 되어 있긴 하지만 상당한 관련성이 있음을 보여 준다. Data가 scatter되는 이유는 표면적 및 이온교환된 양의 차이와 effective charge, 제올라이트 pore 내에서의 위치 등에 의하여 야기되는 것이라고 보여진다.

$e/r$ 이 매우 커서 산점의 세기가 강한 La의 경우를 제외하고 다른 촉매는 모두 전환율은 HY보다 떨어지



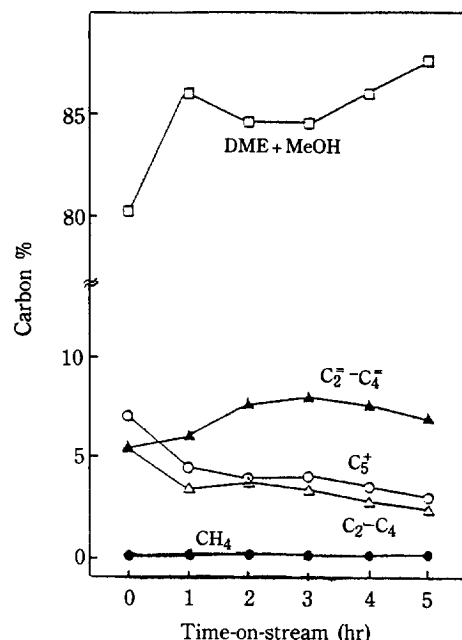
**Fig. 10. Product distribution of methanol conversion over HBaY-zeolite.**

Reaction temperature: 400 °C  
LWHSV: 0.79 g-MeOH/g-cat-hr  
 $P_{MeOH}$ : 0.5 atm



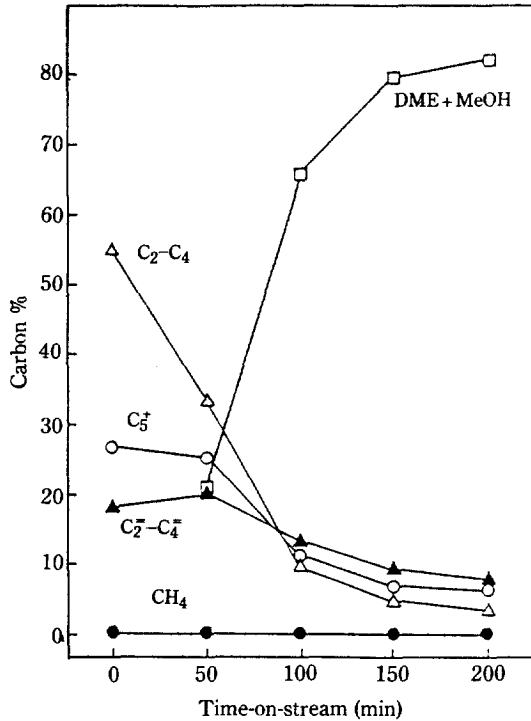
**Fig. 11. Product distribution of methanol conversion over HPbY-zeolite.**

Reaction temperature: 400 °C  
LWHSV: 0.79 g-MeOH/g-cat-hr  
 $P_{MeOH}$ : 0.5 atm



**Fig. 12. Product distribution of methanol conversion over HSrY-zeolite.**

Reaction temperature: 400 °C  
LWHSV: 0.79 g-MeOH/g-cat-hr  
 $P_{MeOH}$ : 0.5 atm

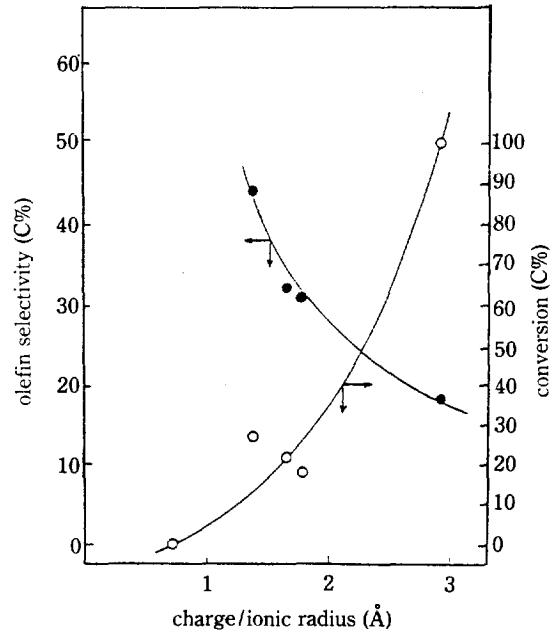


**Fig. 13. Product distribution of methanol conversion over HLaY-zeolite.**  
 Reaction temperature: 400 °C  
 LWSHV: 0.79 g-MeOH/g-cat·hr  
 $P_{MeOH}$ : 0.5 atm

지만 저급 올레핀의 선택도는 HY보다 월등함을 보여 주고, 촉매의 비활성화도 매우 억제됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는  $e/r$ 이 작은 이온으로 이온교환된 촉매의 산도가 작기 때문에 낮은 산점의 생성물인 저급 올레핀의 생성량이 많고, 또한 coking의 precursor인 aromatic 화합물까지로의 생성이 어렵기 때문에 촉매의 비활성화 속도가 늦어지는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

1. 온도에 의한 생성물 분포의 변화는 미미하였으며, 고온에서는 secondary cracking에 의해 methane과 olefin이 주 생성물이었다.
2. 메탄올의 분압이 낮을수록 olefin의 선택도는 증가하였다.
3. 접촉시간이 짧을수록 olefin의 선택도는 증가하였으며, 접촉시간이 길어지면 paraffin의 생성량이 증가하였다.



**Fig. 14. Effect of charge/ionic radius ratio on olefin selectivity and conversion over various ion-exchanged Y-zeolites.**

Reaction temperature: 400 °C  
 LWSHV: 0.79 g-MeOH/g-cat·hr  
 $P_{MeOH}$ : 0.5 atm

**Table 3. Physical properties of ions used in this experiment [18].**

element	atomic weight	charge	radius (Å)
Ba	137.31	+2	1.34
K	39.10	+1	1.33
La	138.92	+3	1.016
Pb	207.21	+2	1.2
Sr	87.63	+2	1.12

4. 비활성화가 진행됨에 따라, paraffin과  $C_5^+$  탄화수소는 급격히 감소하였고 저급 올레핀의 선택도는 증가하였다.

5. 재생된 촉매의 olefin의 선택도는 좋으나 비활성화 속도는 빨랐다.

6. 금속 이온교환된 촉매의 전환율은 낮으나, olefin의 선택도는 높고 촉매의 비활성화는 억제되었다.

#### 감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 준 주식회사 유공에 깊은 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Itoh, H., Hidalgo, C.V., Hattori, T., Niwa, M. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **85**, 521 (1984).
2. Hidalgo, C.V., Itoh, H., Hattori, T., Niwa, M. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **85**, 362 (1984).
3. Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", Wiley Interscience Publication, Singapore (1973).
4. Dejaifve, P., Auroux, A., Gravelle, P.C. and Vedral, J.C.: *J. Catal.*, **70**, 123 (1981).
5. Rajadhyaksha, R.A. and Anderson, J.R.: *J. Catal.*, **63**, 510 (1980).
6. Derouane, E.G., Nagy, J.B., Dejaifve, P., van Hoof, J.H.C. and Spekman, B.P.: *J. Catal.*, **53**, 40 (1978).
7. Chang, C.D. and Silvestri, A.J.: *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
8. Chang, C.D., Lang, W.H. and Smith, R.L.: *J. Catal.*, **56**, 169 (1979).
9. Chang, C.D., Chu, C.T.W. and Socha, R.F.: *J. Catal.*, **86**, 289 (1984).
10. Kaeding, W.W. and Butter, S.A.: *J. Catal.*, **61**, 155 (1980).
11. Anderson, J.R., Foger, K., Mole, T., Rajadhyaksha, R.A. and Sanders, J.V.: *J. Catal.*, **58**, 114 (1979).
12. Kagi, D.: *J. Catal.*, **69**, 242 (1981).
13. Zlatkis, A., Breitmaier, E. and Jung, G.: "A concise introduction to organic chemistry", McGraw Hill, London (1973).
14. Ceckiewicz, S.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, 269 (1981).
15. Singh, B.B., Lim, F.N. and Anthony, R.G.: *Chem. Eng. Comm.*, **4**, 749 (1980).
16. Hughes, R.: "Deactivation of Catalysts", Academic Press, New York, NY (1984).
17. Tanabe, K.: "Solid Acids and Bases", Academic Press, New York, NY (1970).
18. Weast, R.C.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Raton, Florida (1979).