

인이 담지된 HZSM-5 촉매에 의한 메탄올 전화반응에서 올레핀의 선택성

서 곤·송요순·변대홍·하백현*

전남대학교 공과대학 공업화학과

*한양대학교 공과대학 화학공학과

(1988년 3월 21일 접수, 1988년 9월 7일 채택)

Olefin Selectivity in the Conversion of Methanol over Phosphorus Modified HZSM-5 Catalysts

Gon Seo, Yo Soon Song, Dai Hong Byun, and Baik Hyon Ha*

Department of Chemical Technology, Chonnam University

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University

(Received 21 March 1988; accepted 7 September 1988)

요 약

인의 담지량을 달리하여 제조한 HZSM-5 촉매에서 메탄올의 전화반응을 조사하였다. 5 wt%의 인을 담지시켜도 전화율에는 별 변화가 없었으나, 생성물중 올레핀의 함량은 현저히 증가되었다. 프로필렌의 선택도는 인의 담지량에 따라 증가되었으나, 에틸렌의 선택도는 인의 담지량이 많아지면 도리어 감소되었다. 프로필렌의 선택도 증가는 인의 담지에 따른 강한 산점의 감소와 올레핀간의 재평형 반응의 억제로 설명되었다.

Abstract—The conversion reaction of methanol over modified HZSM-5 catalysts having different amount of phosphorus was studied. Formation of olefins was largely enhanced over 5 wt% phosphorus modified catalyst, although the decrease in conversion of methanol was not significant. The selectivity to propylene was increasing with the amount of impregnated phosphorus, while the selectivity to ethylene was decreasing. The increase in the selectivity to propylene could be explained by decrease of strong acid sites and suppression of reequilibration reaction of olefins due to phosphorus modification.

1. 서 론

메탄올은 HZSM-5 촉매에서 파라핀, 올레핀 및 방향족 화합물로 전화된다[1]. 이 전화반응은 옥탄가가 높은 가솔린을 합성하기 위하여 개발되었으나, 반응조건과 촉매의 특성을 조절하여 메탄올로부터의 초기 생성물인 올레핀만을 얻으려는 시도도 이루어지고 있다

[2, 3]. 반응온도를 높이고, 메탄올의 압력을 낮추며, 접촉시간을 짧게 하면, 전화반응의 진행 정도가 낮아져 올레핀의 선택도가 높아진다. 또 세공크기가 작은 제올라이트를 촉매로 사용하면, 분자크기가 큰 방향족 화합물의 생성이 억제되어 올레핀의 선택도가 높아진다. 그러나 반응의 진행 정도를 낮추면 단위 촉매당 전화량이 감소되며, 세공크기가 작은 촉매에서는 활성저하가 심

하기 때문에 HZSM-5에 인, 마그네슘, 실란 등을 담지시키거나 반응시켜 촉매의 특성을 변화시켜 올레핀의 선택도를 높이려는 시도들이 이루어지고 있다[1-6].

메탄올의 전화반응에서 HZSM-5 촉매에는 인을 담지시키면 올레핀의 선택도가 현저히 향상되며, 올레핀 중에서도 프로필렌의 선택도가 크게 증진된다. Kaeding과 Butter[5]는 인이 산점과 반응하여 강산점을 약산점으로 변환시키므로, 방향족 화합물의 생성에 필요한 강산점이 적어져 올레핀의 선택도가 높아지는 것으로 설명하였다. 이에 대해 Vedrine 등[7]은 인의 담지로 인한 산성도의 조절보다 인이 세공 입구에 담지되어 세공크기를 약간 줄여주므로, 크기가 큰 방향족 화합물의 생성이 억제되어 올레핀의 선택도가 증진되는 것으로 설명하였다. 인의 담지로 강산점의 일부가 중화된다는 점이나 세공 입구가 작아지는 점은 올레핀의 선택도를 증진시킬 수 있는 촉매특성의 변화임에는 틀림이 없으나, 인이 담지된 촉매에서 보이는 생성물 분포의 변화를 설명하기에는 충분하지 못하다. 즉, 인이 담지된 촉매에서 보이는 프로필렌의 선택도가 높아지는 현상은 프로필렌이나 에틸렌의 분자크기가 유사하다는 점에서 세공크기의 조절로 설명되기 어려우며, 에틸렌을 디메틸 에테르로부터 생성되는 초기 올레핀으로 보는 견해[5]로는 산성도의 조절로 반응의 진행 정도가 낮아져 프로필렌의 선택도가 높아진다고 설명하기는 곤란하다.

본 연구에서는 인이 담지된 촉매에서 올레핀, 특히 프로필렌의 선택도가 현저히 높아지는 현상을 설명하고자 하였다. 인의 담지 효과를 뚜렷하게 검토하기 위하여 인의 담지량을 달리하여 촉매를 제조하고, 산성도와 프로필렌의 흡착특성 등을 측정하여 이를 메탄올의 전화반응에서 얻어진 생성물 분포와 관련지어 고찰하였다. 메탄올의 전화반응의 생성물 분포는 주로 산성도와 세공내 확산속도에 의해 결정되는 것으로 설명되어 왔으나[1-7], 생성물의 선택도가 생성물의 흡착특성과 올레핀간의 재평형반응과도 관련됨을 보이고자 하였다.

2. 실험

Mobil사의 특허[8, 9]에 준하여 tetrapropyl ammonium hydroxide(Fluka 20% 수용액), sodium hydroxide(Kokusan GR), sodium aluminate(Junsei EP), colloidal silica(Dupont, Ludox HS-40)를 이용하여 제올라이트 합성모액을 준비

하였다. 가압 용기에서 165-175°C로 3-4일간 숙성시켜 ZSM-5 제올라이트를 합성하였다. 여과하면서 세척한 후, 100°C로 12시간 건조하였으며, 550°C에서 4시간 소성시켜 유기 양이온을 제거하였다. 80°C에서 1N 염산 용액으로 이온교환하였다. 여과하면서 세척한 후 건조시켜 다시 550°C에서 소성하여 HZSM-5 제올라이트(H-Z로 표기)를 얻었다. 합성된 제올라이트의 X-선 회절분석 피크패턴은(Rigaku X-ray diffractometer) 문헌에 보고된[10] 결과와 동일하였다. X-선 형광분석으로 얻은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 값은 47이었다.

제올라이트 시료에 흡수될 만큼의 중류수에 담지시킬 양의 ammonium dibasic phosphate(Sigma GR)를 녹였다. 담지량은 인의 무게로 제올라이트 무게의 1, 2 및 5%가 되도록 하였다. 건조된 제올라이트에 이 용액을 흡수시켜, 실온에서 24시간 방치한 후, 100°C에서 12시간 이상 건조시켰다. 550°C에서 8시간 소성시켜 인이 담지된 HZSM-5 촉매를 제조하였다. 인이 담지된 촉매는 H-Z-P(1)로 표시하였으며, 팔호 안에 담체의 무게 %로 담지량을 기입하였다. ^{27}Al 의 NMR 스펙트럼은 Bruker CXP-200 NMR spectrometer로 4.7 T에서 Magic Angle Spinning Probe로 측정하였다. 부피 흡착량 측정장치를 이용하여 25°C에서 프로필렌과 프로판의 흡착등온선을 얻었다. 압력은 디지털 압력계(Yokogawa 265512)로 보정된 변환기를 사용하여 측정하였다. 프로필렌과 프로판은 한국표준연구소에서 구입한 가스를 추가 정제없이 사용하였다. 액체질소 온도에서 질소의 흡착 등온선을 얻어 HZSM-5와 인이 담지된 촉매의 BET 표면적을 계산하였다.

촉매의 산성도는 암모니아의 승온탈착곡선으로부터 검토하였다. 촉매 0.20g을 외경 1/4" 스테인레스 강관 반응기에 넣고 헬륨 기류중에서 555°C로 3시간 처리하여 활성화시켰다. 80°C로 냉각하여 6-port sampling valve로 암모니아를 5회 이상 주입하여 충분히 흡착되도록 하였다. 280 cm³/min의 헬륨 기류중에서 적어도 1시간 배기시킨 후 5°C/min로 750°C까지 승온시키면서 암모니아의 탈착과정을 열전도도 검출기로 측정하였다.

촉매반응은 상압 유통식 반응기로 조사하였다. 0.20 g의 촉매를 외경 1/4" 스테인레스 강관 반응기에 넣고 아르곤 기류중에서 555°C로 3시간 활성화시켰다. 200°C로 예열된 기화기에 주사기 펌프(Sage 341A)로 메탄올(Junsei GR: 99.6%) 주입하여 운반 기체인 아르곤과 함께 촉매층을 지나도록 하였다. 메탄올의 분압은 0.532기압(WHSV로 6.35 hr⁻¹)이 되도록 하여, 400-550°C에서 전화반응을 조사하였다. 촉매층을 통과

한 생성물은 6-port sampling valve로 직접 연결된 기체 크로마토그래프(Varian Aerograph 1420)에 보내어 분석하였다. 분석 컬럼으로는 Porapak Q와 Carbowax 20M을 직렬로 연결하여 사용하였으며, 40°C에서 230°C까지 15°C/min로 승온시켜 분석하였다. 대부분의 탄화수소는 잘 분리되었으나, 부탄과 부텐을 각 이성체별로 나누어 정량하는 것이 용이하지 않았다. 인이 5% 담지된 촉매에서는 올레핀만 생성되어 분석이 가능하였으나, HZSM-5 촉매에서는 파라핀도 생성되어 각 이성체별 분석이 어려워 올레핀과 파라핀을 합하여 C₄와 C₅로 나타내었다. 전화율과 선택도는 탄소수를 기준으로 하여 정의하였으며 디메틸 에테르는 생성물로 취급하지 않았다. 전화율은 미반응된 메탄올로부터, 선택도는 반응된 메탄올중 특정 생성물을 생성하는데 소요된 메탄올의 비로서 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion, } C = \frac{\text{Number of methanol consumed}}{\text{Number of moles of methanol fed}}$$

Selectivity to a given hydrocarbon,

$$S = \frac{\text{Number of moles of the hydrocarbon produced} \times \text{number of C atoms in the molecular formula}}{\text{Number of moles of methanol consumed}}$$

메탄올 전환반응은 반응시간이 길어지면 탄소가 침적되어 활성이 저하되기도 하나, WHSV가 6.35 hr⁻¹이고, 400-500°C범위에서 조사한 본 실험에서는 활성저하 정도가 아주 작아 고려하지 않았다. 전화율이나 선택도는 반응시작후 1시간에서의 값으로 비교하였으나, 대부분의 경우 10시간까지도 그 값에 의미있는 차이가 없었다.

3. 결 과

3-1. 인이 담지된 HZSM-5 촉매의 흡착특성

인이 담지된 HZSM-5 촉매의 표면적과 인의 담지로 인한 감소 정도를 Table 1에 정리하였다. 인의 담지로 촉매의 표면적은 감소되었으나, 2% 담지된 H-Z-P(2)에서의 표면적의 감소는 5% 정도로서 크지 않았다.

Table 1. Surface area of phosphorus-modified HZSM-5 catalysts

Catalyst	H-Z	H-Z-P(1)	H-Z-P(2)	H-Z-P(5)
surface area, m ² g ⁻¹	439	431	419	365

5%가 담지된 H-Z-P(5)에서는 표면적의 감소가 17% 정도로 컸으나, X-선 회절분석으로는 인의 담지로 인해 제올라이트 결정이 부서지거나 변형됨을 확인할 수 없었다. 인은 알루미늄과 반응하여 부피가 큰 형태로 존재하므로[5, 7], 세공 용적이 작아져 인의 담지량이 많아지면 표면적이 감소되는 것으로 생각된다.

Fig. 1은 인이 담지된 촉매의 ²⁷Al에 대한 고체 NMR 스펙트럼이다. HZSM-5에서는 알루미늄이 모두 정사면체 형태로 배위되어 60.0 ppm에서 피크가 나타난다. 인이 담지된 촉매에서는 0 ppm부근에 새로운 피크가 관찰된다. 정팔면체 형태로 배워된 알루미늄이 0 ppm부근에서 흡수피크를 보이므로[11], 일부 알루미늄의 배위상태가 인의 담지로 달라지고 있음을 보여준다. 알루미늄의 정팔면체 배위는 PCl₃로 처리한 제올라이트 Y에서도 관찰된다[11]. 이 자료만으로는 담지된 인이 골격을 이루고 있는 알루미늄에 배워되어 있는지, 아니면 인의 담지로 알루미늄이 골격에서 빠져나온 상태에서 인과 배워되어 있는지는 판별되지 않는다. 그러나 인의 담지로 알루미늄의 배위상태가 달라진다는 점에서, 인은 알루미늄 자신이나 알루미늄에 결합되어 있는 산점과 반응한다고 볼 수 있다.

Fig. 2는 인이 담지된 촉매에서 얻은 암모니아의 승온탈착곡선이다. 이들은 문헌에 보고된[12] 결과와 같은 형태로써 180, 380 및 650°C 근처에서 세개의 탈착 피크를 보인다. 인의 담지량이 많아지면 첫번째 피크는 크게 달라지지 않으나, 두번째와 세번째의 피크의 면적은 크게 감소되고 5%의 인이 담지된 촉매에서는 세번째 피크가 관찰되지 않는다. 본 실험에서 얻은 승온탈착곡선은 이들이 보고한 형태와 유사하나, 최고 온도는 약간 다르다. 이 차이는 측정계와 암모니아의 흡착 및 배기온도가 다른데 기인하는 것으로 생각된다. 인의 담지량이 많아지면 탈착온도가 높은 피크의 면적이 감소되고 인이 5% 담지된 촉매에서 세번째 탈착피크가 관찰되지 않는다는 점, 두번째 탈착피크의 최대 온도가 적긴 하지만 낮은 온도로 이동한다는 점으로부터 인의 담지로 암모니아와 강하게 상호작용하는 산점이 감소됨을 알 수 있다. 인의 담지로 알루미늄의 배위상태가 달라졌다는 점도, 산점을 이루고 있는 알루미늄과 인이 반응하여 강한 산점의 일부가 중화되고 있음을 뒷받침한다. 강한 산점에 인이 담지되어 약한 산점으로 변환된다는 주장[5]도 있으나, 암모니아의 승온탈착곡선에서는 이를 확인할 수 없었다.

인이 5% 담지된 촉매와 HZSM-5 촉매에 대한 프로필렌과 프로판의 흡착등온선을 Fig. 3에 보였다. 프로

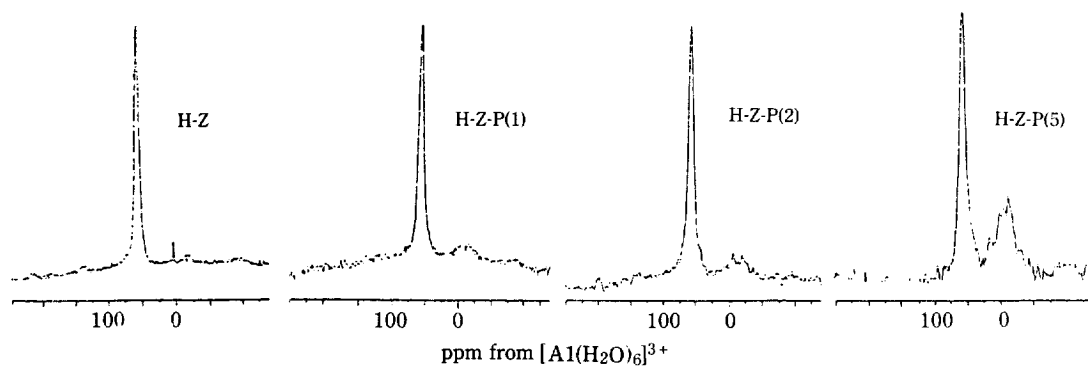


Fig. 1. ^{27}Al MAS NMR spectra of phosphorus-modified HZSM-5 zeolites.

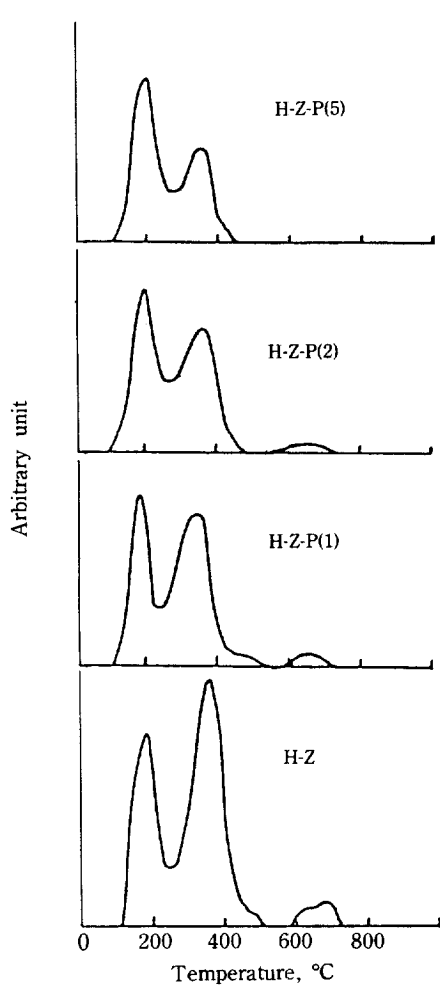


Fig. 2. Temperature programmed desorption of NH_3 from the phosphorus-modified HZSM-5 catalysts.

(sample weight, 0.02g; heating rate, $9^\circ\text{C}/\text{min}$; Ar flow rate, $280\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$)

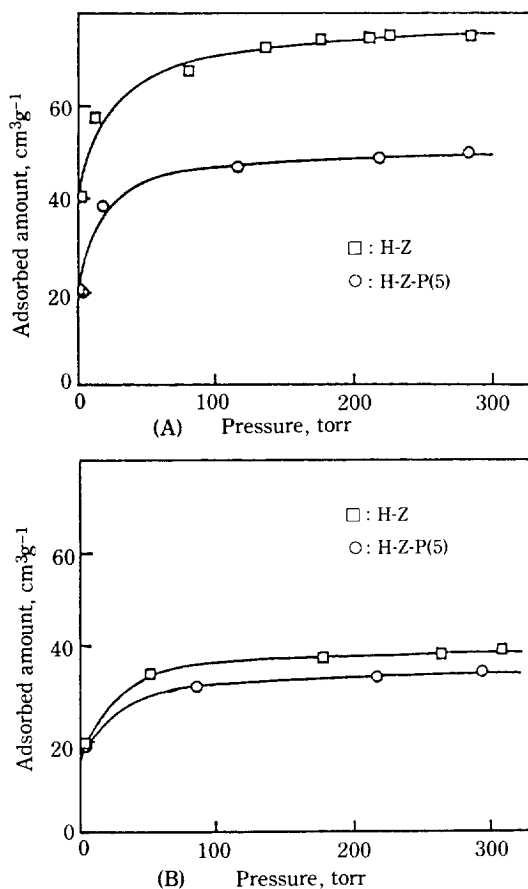


Fig. 3. Adsorption isotherms of propylene(A) and propane(B) on HZSM-5 and phosphorus-modified catalysts at 25°C .

필렌과 프로판의 흡착량은 인이 담지된 촉매에서 작아진다. 프로판의 흡착량은 인이 담지된 촉매에서 약간 감소되는데 비해 프로필렌의 흡착량은 인이 담지된 촉

매에서 현저히 감소된다. 인의 담지로 프로판의 흡착량이 감소되는 정도는 표면적이 감소되는 정도와 비슷하나, 프로필렌의 흡착량은 인이 담지된 촉매에서 이보다 크게 감소된다. 프로필렌과 산점간의 상호작용이 약해지므로 평형 흡착량이 작아지는지 아니면 산점의 수가 작아져 평형 흡착량이 작아지는지는 확실하지 않으나, 인이 담지된 촉매에서 방향족 화합물과 산점간의 상호작용이 약해진다는 보고[13]도 있어 프로필렌의 흡착강도가 약해지는 것으로 보는 것이 타당하리라 생각한다.

3-2. 인이 담지된 촉매에서 메탄올의 전환반응

Fig. 4에는 인이 담지된 촉매에서의 전환율을 비교하였다. 400°C에서는 인의 담지량이 많은 촉매에서 전환율이 약간 감소되었으나, 450°C 이상에서는 인의 담지에 관계없이 모두 전환되었다. 디메틸 에테르는 생성물로 고려하고 있지 않으므로, 450°C 이상에서는 메탄올이 올레핀, 파라핀 및 방향족 화합물로 전환된 셈이다. 메탄올이 모두 전환되는 450°C에서 얻어진 생성물 분포를 Table 2에 비교하였다. 인의 담지량이 많아지면 메탄, 에탄 및 프로판 등 파라핀의 선택도는 차례로 감소되며, 5%의 인이 담지된 촉매에서는 파라핀의 생성이 관찰되지 않았다. 동시에 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등 방향족 화합물도 인의 담지로 생성이 억제되었다. 인의 담지량에 따른 에틸렌과 프로필렌의 선택도 변화경향은 파라핀이나 방향족 화합물에서와는 전혀 다르다. 에틸렌의 선택도는 인이 1% 담지된 촉매에서는 증가되나, 인의 담지량이 더 많아진 H-Z-P(5)에서는 도리어 감소된다. 이에 비해 프로필렌의 선택도는 인의 담지량이 많아지면 계속 증가되었다.

인이 담지된 촉매에서 반응온도별 생성물의 선택도

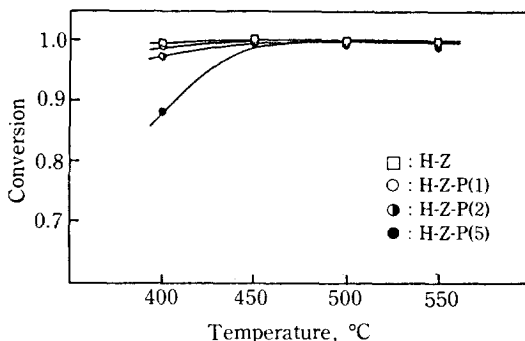


Fig. 4. Conversion of methanol over phosphorus-modified HZSM-5 catalysts at various temperatures.

P_{MeOH} : 0.532 atm, WHSV: 6.35 hr⁻¹

Table 2. Methanol conversion to hydrocarbons over phosphorus-modified HZSM-5 at 450°C

P_{MeOH} : 0.532 atm, WHSV: 6.35 hr⁻¹

Conversion	Hydrocarbon distribution (fraction)			
	H-Z	H-Z-P(1)	H-Z-P(2)	H-Z-P(5)
	1.00	1.00	1.00	1.00
CH ₄	0.05	—	—	—
C ₂ H ₄	0.18	0.26	0.19	0.06
C ₂ H ₆	0.05	0.03	0.03	—
C ₃ H ₆	0.18	0.25	0.36	0.73
C ₃ H ₈	0.14	0.13	0.08	—
C ₄	0.25	0.21	0.22	0.14
C ₅	0.05	0.05	0.06	0.04
C ₆	0.01	0.01	0.01	0.01
BEN	0.01	0.01	0.01	0.01
TOL	0.03	0.02	0.02	—
XYL	0.05	0.03	0.02	0.01

변화를 Fig. 5로부터 Fig. 9까지에 보였다. Fig. 5에서 보면 에틸렌의 선택도는 어느 촉매에서나 반응온도에 따라 높아진다. 인의 담지량이 2%일 때까지는 인이 담지된 촉매에서 에틸렌의 선택도는 실험온도 범위에서 HZSM-5 촉매에 비해 높았으나, 5%의 인이 담지된 촉매에서는 이와는 반대로 현저히 낮아졌다. Fig. 6에 보인 프로필렌의 선택도는 인의 담지량이 많아짐에 따라 높아진다. 인이 5% 담지된 촉매에서는 프로필렌의 선택도가 현저히 높아져 450°C에서는 73%에 이른다. 대체적으로는 반응온도가 높아지면 프로필렌의 선택도가 높아지나, 5%의 인이 담지된 촉매에서는 반응온도

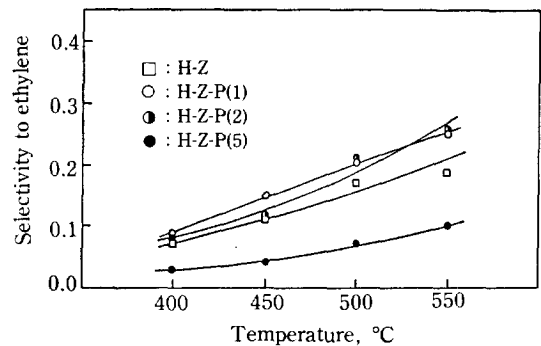


Fig. 5. Selectivities to ethylene in the methanol conversion over phosphorus-modified HZSM-5 catalysts at various temperatures.

P_{MeOH} : 0.532 atm, WHSV: 6.35 hr⁻¹

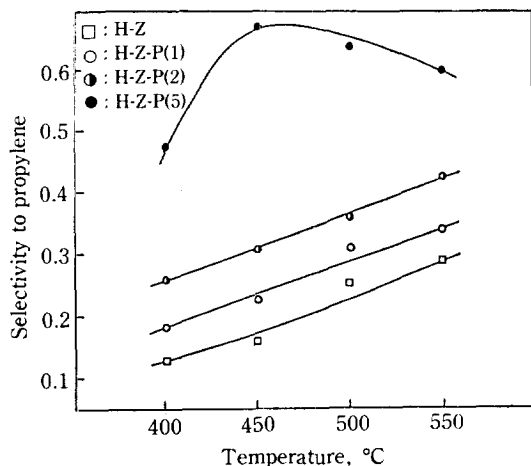


Fig. 6. Selectivities to propylene in the methanol conversion over phosphorus-modified HZSM-5 catalysts at various temperatures.

P_{MeOH} : 0.532 atm, WHSV: 6.35 hr⁻¹

가 500°C보다 약간 낮아진다. Fig. 7과 8에 보인 에탄과 프로판의 선택도나 방향족 화합물의 선택도는 인의 담지량이 많아지면 낮아지고, 반응온도에 따라서도 약하게 감소되는 경향을 보여준다. Fig. 9에 보인 C₄의 선택도는 촉매에 따라 반응온도에 따라 다르게 나타난다. 대체적으로 낮은 온도에서는 인이 담지된 촉매에서 C₄의 선택도가 HZSM-5 촉매에 비해 낮았다. 그러나 인이 5% 담지된 촉매에서는 550°C에서 C₄의 선택도가 도리어 높아졌으며 반응온도에 따른 C₄의 선택도 변화

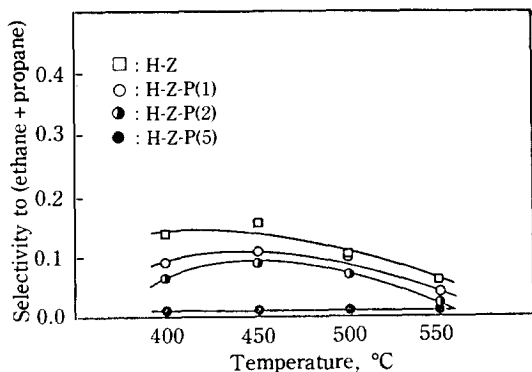


Fig. 7. Selectivities to (ethane+propane) in the methanol conversion over phosphorus-modified HZSM-5 catalysts at various temperatures.

P_{MeOH} : 0.532 atm, WHSV: 6.35 hr⁻¹

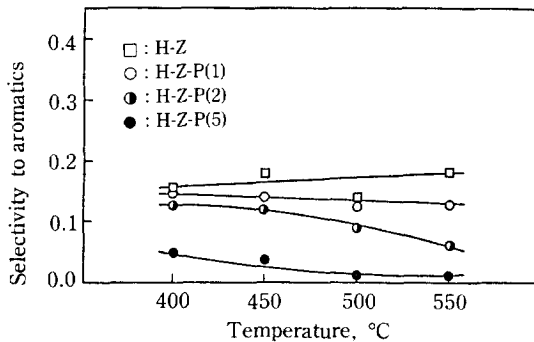


Fig. 8. Selectivities to aromatics in the methanol conversion over phosphorus-modified HZSM-5 catalysts at various temperatures.

P_{MeOH} : 0.532 atm, WHSV: 6.35 hr⁻¹

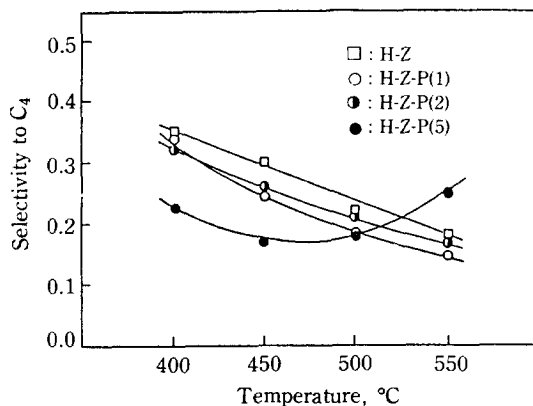


Fig. 9. Selectivities to C₄ in the methanol conversion over phosphorus-modified HZSM-5 catalysts at various temperatures.

P_{MeOH} : 0.532 atm, WHSV: 6.35 hr⁻¹

는 프로필렌의 선택도 변화와 반대되는 경향을 보였다.

4. 고 찰

HZSM-5 촉매에서 메탄올이 전화되면 올레핀, 파라핀 및 방향족 화합물이 생성된다. 메탄올은 탈수되어 디메틸 에테르가 되며, 이로부터 올레핀이 생성된다. 처음 생성되는 올레핀이 중합, 크래킹 및 고리화를 거쳐 다양한 탄화수소를 생성한다. 따라서, 반응물의 농도와 접촉시간 등 반응조건과 산점의 강도 등에 따라 반응의 진행 정도가 결정되기 때문에, 이들에 따라 생성물의 선택도도 결정된다[1, 2, 14].

인인 담지된 촉매의 암모니아 승온탈착곡선은 높은 온도에서 탈착되는 피크의 면적이 인의 담지로 감소되어 강한 산점의 일부가 인의 담지로 중화됨을 보여주고 있다. 메탄올의 전화율은 450°C 이상에서는 감소되지 않았다. 산점의 절대량이 감소했고 강산점의 분율이 줄었으므로, Itoh 등[15]의 주장처럼 전화반응이 강한 산점에서만 진행된다면, 전화율의 감소도 예상된다. 그러나 전화율은 줄지 않고 올레핀의 선택도가 높아진 점에서, 메탄올 전화반응이 처음 단계인 올레핀의 생성 단계부터 억제되었다고 보기 어렵다. 그보다는 올레핀으로부터의 이후 반응이 인의 담지로 억제되었다고 보는 것이 타당하다. 이러한 설명은 방향족 화합물의 생성이나 파라핀의 크래킹 반응에는 강한 산점이 필요하다는 Inui 등[16]의 주장으로도 뒷받침된다. 즉, 방향족 화합물과 파라핀의 생성에 필요한 강한 산점의 일부가 인의 담지로 중화되어 이들의 생성이 억제된다는 뜻이다.

메탄올의 전화반응은 생성물의 종류도 많고 동시에 진행될 수 있는 반응도 여러가지이어서, 생성물의 분포로부터 반응기구를 유추하는 것이 거의 불가능하다. 다만 반응의 진행 정도를 아주 낮은 경우나, 인이 담지된 촉매에서처럼 방향족 화합물이나 파라핀의 생성이 아주 억제된 경우에서 정성적인 경향의 검토가 가능할 것으로 생각한다. 인이 담지된 촉매에서 얻은 생성물 분포의 특성을 간추려 보면 다음과 같다. 인이 담지된 촉매에서는 올레핀의 선택도가 높아졌으며, 올레핀간의 분포비도 크게 달라졌다. 특히 에틸렌과 프로필렌의 선택도는 인의 담지량에 따라 같은 경향을 보여주지 않았다. 프로필렌의 선택도는 인의 담지량이 많아지면 이에 따라 증가된다. 에틸렌의 선택도는 인의 담지량이 낮은 촉매에서는 약간 높아지지만, 인의 담지량이 더 많아지면 도리어 감소한다. 인이 5% 담지된 촉매에서 반응온도에 따른 C₄의 선택도는 프로필렌의 선택도와 반대되는 경향을 보인다. 또 반응온도에 따른 선택도의 변화만을 비교하면, 에틸렌과 프로필렌의 선택도는 어느 촉매에서나 반응온도에 따라 높아지는 경향을 보이나, 인이 5% 담지된 촉매에서는 프로필렌의 선택도는 500°C 이상에서 낮아진다. 이러한 결과로부터, 에틸렌과 프로필렌은 디메틸 에테르로부터 같이 생성되거나 에틸렌으로부터 프로필렌이 생성된다고 보기 어렵다. 방향족 화합물로의 전화반응이 아주 억제된 인이 5% 담지된 촉매에서 에틸렌의 선택도는 HZSM-5 촉매에서 보다 낮으나 프로필렌의 선택도는 현저히 높아지는 상반되는 경향을 보인다는 점에서, 메탄올의 전화반응중에 이들이 반응물과 생성물로서 함께 관여되는 반응이 진행된

다고 생각된다.

디메틸 에테르로부터 최초 생성되는 올레핀은 에틸렌이라고 주장되어 왔으나[1, 2, 5], 최근에는 처음에 생성되는 올레핀은 프로필렌이라는 주장이 나오고 있다[17, 18]. 각각의 주장을 뒷받침하는 실험조건이 상이하고, 반응기구 등이 확실하게 밝혀지지 않아 아직도 논란이 진행되고 있으며[19, 20], 반응조건에 따라 다른 올레핀이 생성될 가능성도 충분히 배제할 수는 없다. 인이 담지된 촉매에서 인의 담지량이 많아질수록 프로필렌의 선택도가 증가된다. 이에 비해, 에틸렌의 선택도는 일정한 경향을 보이지 않는다. 이러한 결과는 메탄올의 전화과정에서 프로필렌이 먼저 생성될 수도 있음을 보여준다. 인의 담지로 생성된 올레핀의 이후 반응이 억제된다면 처음 생성된 올레핀의 선택도가 높아질 수밖에 없기 때문이다. 인의 담지량이 적어 산점이 많이 남아 있는 촉매에서 에틸렌의 선택도가 HZSM-5 촉매에 비해 낮아지지 않는 것은 올레핀간의 재평형(reequilibration) 반응[18]이 진행되기 때문으로 설명될 수 있다. 즉, 생성된 프로필렌의 일부가 에틸렌과 C₄로 전환되는 것이다. 인의 담지량이 많아 산점이 많이 감소된 촉매에서는 재평형 반응의 진행이 억제되어 프로필렌의 선택도가 높아진다. 인이 5% 담지된 촉매에서도 500°C 이상에서 프로필렌의 선택도가 감소되고, C₄의 선택도는 높아진다. 이러한 현상은 Verdine 등[7]의 결과에서도 나타나는데, 이는 반응온도가 높고 프로필렌의 선택도가 높아 촉매내 프로필렌의 분압이 높아지므로, 자기 촉매반응[21]인 올레핀간의 재평형 반응이 빨라지기 때문으로 생각된다. 에틸렌과 C₄의 선택도 증가와 재평형 반응에 의한 프로필렌의 선택도 감소가 정량적으로까지 대응하지는 않는 것은 올레핀의 중합, 방향족화 및 생성물의 크래킹 반응들이 재평형 반응과 함께 진행되고 있기 때문으로 생각된다. 인이 담지된 촉매에서는 프로필렌의 선택도가 높으나[5, 7], SiO₂/Al₂O₃의 비율 높여 산점의 수는 줄었으나 산강도는 약해지지 않는 촉매에서는 에틸렌의 선택도가 높은 점[1, 2], SAPO-34 촉매에서 375°C에서는 프로필렌의 선택도가 높으나 450°C에서는 에틸렌의 선택도가 높아지는 점[22] 등도, 처음 생성되는 올레핀이 프로필렌이고 에틸렌은 올레핀간의 재평형 반응에 의해서 생성된다고 보면 설명이 가능하다.

프로필렌과 에틸렌의 선택도가 인의 담지량에 따라 달라지며, 인의 담지량이 5%인 촉매에서 프로필렌의 선택도가 특이하게 높았다. 인의 담지량에 따라 선택도의 증진 정도가 일정하지 않은 것은, 인의 담지로 촉매

기능이 억제되는 정도의 차이에 있는 것으로 생각된다. 인의 담지량이 적어 상당량의 강한 산점이 남아 있는 촉매에서는 이들에 의한 반응의 진행 정도가 크기 때문에 인의 담지효과가 뚜렷하지 않다고 볼 수 있다. 인의 담지량이 많아져 인에 의해 조절된 활성점이 주로 반응에 관여하는 촉매에서는, 강한 산점에 의한 반응이 억제되므로 인의 담지 효과가 크게 나타난다고 생각한다.

인이 담지된 촉매에서 프로필렌의 선택도가 높아지는 것이 프로필렌이 초기 생성 올레핀이며, 인의 담지로 산점이 감소되는데 기인한다고 설명될 수 있으나, 인의 담지로 프로필렌의 흡착특성이 달라지는 것도 보충적인 원인이 될 수 있다. 인의 담지로 알루미늄의 전자 분위기가 달라지면 프로필렌의 흡착강도가 약해지면 프로필렌의 흡착량이 줄어들게 된다. 또 인이 담지된 촉매에서는 방향족 화합물의 화산속도 증가를 상호작용의 감소로 설명한 논문[13]도 있다. 메탄올의 전화반응에서는 올레핀이 생성되고 이들이 다시 산점에 흡착되어 반응하여야 방향족 화합물이나 파라핀이 생성될 수 있다. 프로필렌이 처음 생성되는 올레핀이라면 인이 담지된 촉매에서 프로필렌의 흡착량이 감소되므로, 인의 담지로 프로필렌의 선택도가 높아지는 것이 가능하다고 본다. 암모니아의 흡착에서보다 프로필렌의 흡착에서 산점과의 상호작용의 차이가 뚜렷하게 관찰되는 것은 암모니아가 아주 강한 염기여서, 인의 담지로 인한 적은 차이가 관찰되지 않는 것으로 생각된다[23].

5. 결 론

메탄올 전화반응의 생성물중 올레핀의 선택도는 HZSM-5 촉매에 인을 담지함으로써 현저히 높아졌다. 올레핀중에서도 프로필렌의 선택도가 현저하게 높아지는 것은 인의 담지로 강한 산점의 일부가 중화되고 프로필렌의 흡착이 약해져 올레핀간의 재평형 반응이 억제되는데 기인하는 것으로 설명될 수 있었다. 메탄올로부터 생성되는 최초 올레핀을 프로필렌이라고 가정하고 올레핀간의 재평형 반응을 도입하면, 인이 담지된 촉매에서 반응온도와 인의 담지량에 따른 생성물의 분포를 정성적으로는 설명할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 이루어진 것으로써 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Chang, C.D.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **25**, 1 (1983).
2. Chang, C.D.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **26**, 323 (1984).
3. Chu, C.T.-W. and Chang, C.D.: *J. Catal.*, **86**, 297 (1984).
4. Inui, T., Araki, E., Sezume, T., Ishihara, T., and Takegami, Y.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **18**, 1 (1981).
5. Kaeding, W.W. and Butter, S.A.: *J. Catal.*, **61**, 155 (1980).
6. U.S. Patent, 3,972,832 (1976).
7. Verdine, J.C., Auroux, A., Dejaifve, P., Ducarme, V., Hosesr, H., and Zhou, S.: *J. Catal.*, **73**, 147 (1982).
8. U.S. Patent 3,702,886 (1972).
9. 特公昭, 56-114817 (1981).
10. Jablonski, G.A., Sand, L.B., and Gard, J.A.: *Zeolites*, **6**, 396 (1986).
11. Thomas, J.M., Klinnowsky, J., Ramadas, S., Anderson, M.W., Fyfe, C.A., and Gobbi, G.C.: *ACS Symp. Ser.*, **218**, 159 (1983).
12. Topsoe, N.Y., Pedersen, K., and Derouane, F.G.: *J. Catal.*, **70**, 41 (1981).
13. Wu, C., Qin, G., and Xie, Y.: *Proc. 7th Intern. Cong. on Zeolite*, 481 (1980).
14. Mandersloot, W.G.B., Nicolaidis, C.P., and Scurrel, M.S.: *Appl. Catal.*, **27**, 393 (1986).
15. Itoh, H., Hidalgo, C.V., Hattori, T., Niwa, M., and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **85**, 521 (1984).
16. Inui, T., Suzuki, T., Inoue, M., Murakami, Y., and Takegami, Y.: "Structure and Reactivity of Modified Zeolites", Jacobs, P.A. et al. Ed., Elsevier, p201, 1984.
17. Dessau, R.M. and LaPierre, R.B.: *J. Catal.*, **78**, 136 (1982).
18. Dessau, R.M.: *J. Catal.*, **99**, 111 (1986).
19. Kagi, D.: *J. Catal.*, **69**, 242 (1981).
20. Chang, C.D.: *J. Catal.*, **69**, 244 (1981).
21. Espinoza, R.L.: *Appl. Catal.*, **26**, 203 (1986).
22. Rabo, J.A.: *Proc. Korea-U.S.A. Catalysis Workshop*, Oct. 19-20, 1987 Seoul.
23. Forni, L.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **8**, 65 (1974).