

## NH<sub>4</sub>-ZSM-5의 열처리가 산 특성과 형상 선택성에 미치는 영향

배준강·오승훈·이화영

서울대학교 화학공학과  
(1988년 8월 19일 접수, 1988년 12월 5일 채택)

### Effects of Thermal Treatment of NH<sub>4</sub>-ZSM-5 on the Acid Properties and Shape Selectivity

Jun Gang Bae, Seung Hoon Oh, and Wha Young Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University  
(Received 19 August 1988; accepted 5 December 1988)

#### 요 약

ZSM-5를 제조하여 그 특성을 분석하고, NH<sub>4</sub>-ZSM-5에서 HZSM-5로 탈암모늄화되는 과정을 다양한 온도와 분위기에서 수행함으로써 촉매의 산 특성을 변화시켰다. 그리고 이러한 산 특성의 변화가 메탄올의 전화반응, 큐멘의 분해반응 및 자일렌의 이성화반응 등에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 연구하였다.

탈암모늄 온도가 증가하면 하이드록실기가 제거되고 부분적으로 탈알루미늄화가 일어나면서 B 산점이 감소하여 큐멘의 분해반응 및 자일렌의 이성화반응시 그 전화율이 감소하였다. 메탄올 전화반응시 탈암모늄 온도가 증가함에 따라 촉매의 형상 선택성이 증가하여 자일렌 이성체중 *p*-자일렌의 선택도가 크게 증가하였다.

**Abstract**—NH<sub>4</sub>-ZSM-5 prepared in the laboratory was deammoniated under different conditions to change its acidic properties. The effect of acidic properties change on the catalytic activity and selectivity in some model reactions such as methanol conversion, cumene cracking and xylene isomerization was investigated.

It was found that the catalytic activity and selectivity affected by the deammoniation conditions. This effect is attributable to the decrease in the number of strong protonic acid sites due to the dehydroxylation of the zeolite, as the deammoniation temperature is increased. It might be partly due to the dealumination and the decrease in the crystallinity of the zeolite. It is suggested that the alumina dealuminated from the framework is piled at the pore mouth to reduce the pore size and increase the shape selectivity in the xylene isomerization.

#### 1. 서 론

1976년 미국의 Mobil사에서 ZSM-5 촉매를 개발하여 메탄올로부터 높은 옥탄가의 가솔린을 얻을 수 있는 공정을 개발[1]한 이래 ZSM-5를 이용한 메탄올로부터

탄화수소를 제조하기 위한 연구들[2-5]이 여러 각도에서 활발히 이루어져 왔다.

1977년 Chang과 Silvestri[2]가 ZSM-5 촉매상에서 메탄올의 전화반응을 수행한 결과로부터 탄화수소 합성을 설명한 Carbene 기구를 주장한 이후 Derouan[3],

Ono와 Mori[4], Chen과 Regan[5] 등 많은 사람들이 각각의 반응기구를 제시하여 이에 대하여 연구해 왔다.

최근에는 ZSM-5를 금속이온교환이나 열 및 화학적 처리 등에 의해 그 특성을 변화시켜 가솔린보다 부가가치가 높은 저급 올레핀을 합성[6]하거나, *p*-자일렌의 이성화반응과 같은 형상 선택성을 이용하는 연구[7]들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 Na-ZSM-5를 제조하고 암모늄염과의 이온교환에 의해 NH<sub>4</sub>-ZSM-5를 만든 다음 탈암모늄에 의해 HZSM-5로 만드는 과정을 다양한 온도와 분위기에서 수행함으로써 촉매의 산 특성을 변화시켰다. 그리고 이러한 산 특성의 변화가 메탄올의 전화반응, 큐멘(cumene)의 분해반응 및 자일렌의 이성화반응 등에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 연구하였다.

촉매의 특성분석을 위해 X-선 회절분석, X-선 형광분석, 열분석, BET 표면적 측정 등을 실시하였다. 또한 산 특성의 변화를 분석하기 위하여 NH<sub>3</sub>의 승온탈착실험(TPD)을 실시하였고 Cahn balance를 이용하여 메탄올과 물의 흡착량을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조 및 특성분석

ZSM-5의 제조는 문헌[8]에 있는 방법을 따랐으며, 제조된 Na-ZSM-5를 1M의 NH<sub>4</sub>Cl 수용액으로 80°C에서 3회 반복 치환하여 NH<sub>4</sub>-ZSM-5를 만들었으며 NH<sub>4</sub>-ZSM-5를 공기 분위기에서 400, 500, 600, 700, 800, 1000°C로 12시간 가열(탈암모늄화)하여 HZSM-5를 만들었다. 또한 탈암모늄화를 질소 분위기와 진공상태에서도 실시하였다.

제조된 촉매의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석(JEOL, JDX-5P)을 실시하였고 이때 CuK $\alpha$ , Ni filter를 사용하여 회절각을 조사하였다. 또한 X-선 형광분석(Rigaku, 3063M)에 의해 촉매의 Si/Al비를 측정하였다. 제조된 ZSM-5와 Mobil사 제품의 ZSM-5의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 두 시료의 특성피크들의 위치가 거의 일치하므로 제조된 촉매가 ZSM-5의 결정구조를 갖는 것을 알 수 있다. 한편 X-선 형광분석으로 촉매의 Si/Al비를 측정된 결과 43으로 나타났다.

NH<sub>4</sub>-ZSM-5의 소성조건을 알아보기 위하여 열분석장치(TRDA3-H, Chyo Balance Corporation)를 사

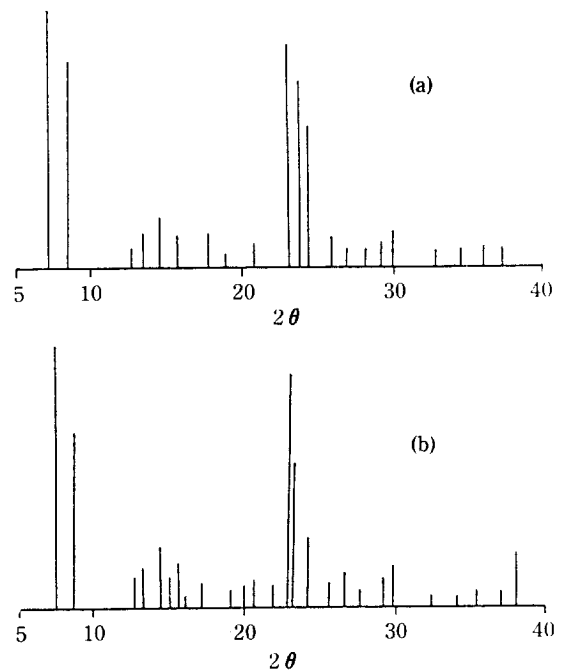
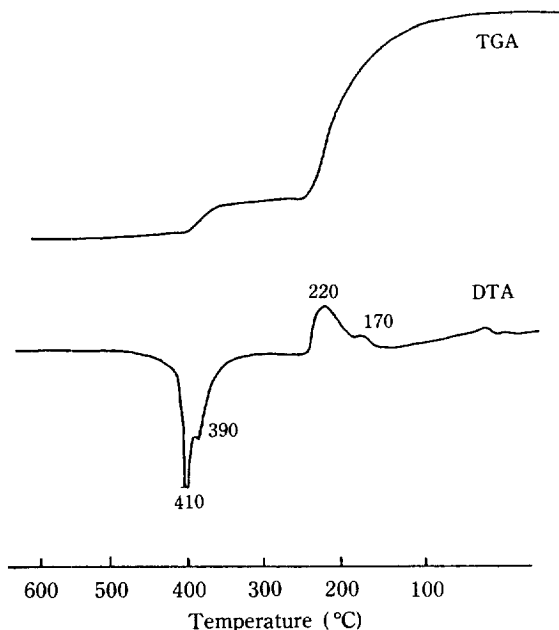


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) ZSM-5 under investigation, (b) Mobil ZSM-5.

용하여 시료 100mg을 4.4°C/min로 가열하면서 촉매의 열적특성을 조사하였다. TG-DTA 실험결과를 Fig. 2에 나타내었으며 그림에서 온도가 상승하면서 암모니아와 촉매표면에 흡착된 물이 서서히 탈착하면서 무게감소를 나타내며, 220°C에서 암모니아와 물은 완전히 탈착하는 것을 알 수 있다. 400°C 부근의 2개의 탈착피크는 ZSM-5의 제조시 사용된 TPAH(Tetra-propylammonium Hydroxide)가 분해하며 탈착하는 발열피크로 볼 수 있다. 2개의 피크가 나타나는 것은 ZSM-5의 channel이 straight channel과 sinusoidal channel의 두가지 형태로 이루어져 있기 때문에 각각의 기공내에서 다른 탈착형태를 나타내는 것으로 해석할 수 있다[9]. 이와같은 열분석 실험결과로부터 NH<sub>4</sub>-ZSM-5의 탈암모늄 온도는 400°C 이상으로 결정하였다.

Quantasorb에 의한 BET 표면적 측정결과와 Cahn balance에 의한 물과 메탄올의 상온에서의 흡착량을 Table 1에 나타내었다. Na-ZSM-5의 경우 BET 표면적이 HZSM-5보다 작은 것은 촉매제조시 사용된 유기물 TPAH가 기공내에 남아 있으므로 질소가 기공을 통하여 확산하여 흡착하기가 어렵기 때문이다. NH<sub>4</sub>-ZSM-5의 탈암모늄 온도가 증가할수록 BET 면적과

Fig. 2. TGA-DTA graph of  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ .Table 1. BET area and adsorption amount of  $\text{H}_2\text{O}$  and methanol on ZSM-5

	Deammoniation Temperature (°C)	BET Area (m <sup>2</sup> /g)	Adsorbate (g/g cat.)	
			$\text{H}_2\text{O}$	MeOH
Na-ZSM-5		279		
$\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$		296		
HZSM-5	400	302	0.0252	0.0540
HZSM-5	500	375	0.0272	0.0740
HZSM-5	600	331	0.0264	0.0715
HZSM-5	700	313	0.0205	0.0650
HZSM-5	800	303	0.0139	0.0616
HZSM-5	1000	284	0.0101	0.0578

물 및 메탄올의 흡착량이 증가하다가 감소하는 것은 고온에서 탈암모늄시킬 경우 하이드록실기가 제거되고, 부분적으로 약간의 탈알루미늄화가 일어나면서 촉매의 결정성이 감소되어 일어나는 결과로 볼 수 있다[10, 11].

## 2-2. 실험장치 및 방법

반응실험에 사용한 장치의 구성은 Fig. 3과 같다. 반응기는 스테인레스관(O.D. 6mm)을 사용하였고, 반응기 내부의 촉매층에 열전쌍을 넣어 반응온도를 측정하고 온도조절기에 의해 반응온도를 조절하였다. 반응

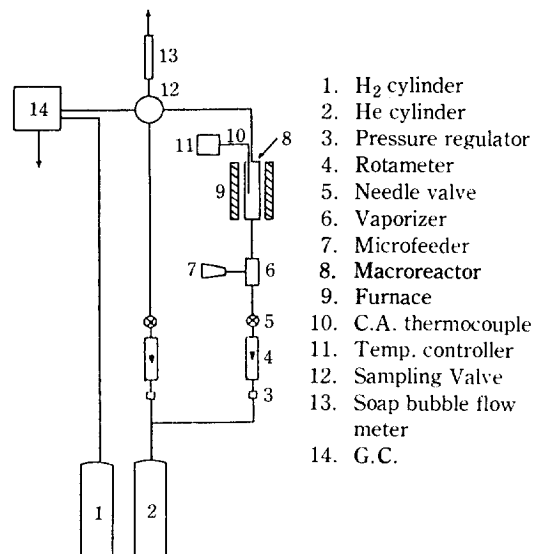


Fig. 3. Schematic diagram of reaction unit.

물은 Microfeeder를 이용하여 넣었으며 예열기에서 기화된 후 반응기로 들어가도록 하였고 생성물은 시료 채취밸브에 의해 직접 G.C.로 분석하였다. 운반기체로는 헬륨을 사용하였으며 생성물은 시료채취밸브에 의해 직접 G.C. (G180, Yanaco)의 FID(Flame Ionization Detector)로 분석하였다.

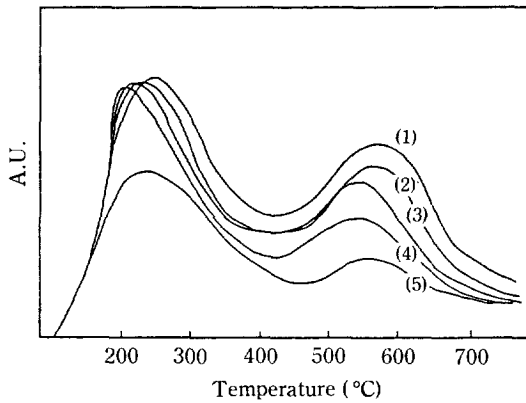
분리 Column으로는 메탄올 전환반응의 경우는 Porapak Q 2m와 Cabowax 20M 2m를 직렬로 연결시켜 사용하였으며 Column의 온도를 80°C에서 200°C까지 분당 2°C로 승온시켜 분리하였다. 큐멘의 분해반응 및 자일렌의 이성화반응의 경우는 Benton-34(5%)와 DNP(5%)를 Chromosorb W에 입힌 것을 사용하였으며 Column의 온도는 95°C로 하였다.

$\text{NH}_3$ 의 TPD 실험은 시료 0.1g을 진공상태에서 350°C로 2시간 전처리한 후 상온에서  $\text{NH}_3$ 를 흡착시키고, 물리 흡착된  $\text{NH}_3$ 를 탈착시키기 위하여 100°C에서 1시간 진공 배기시킨 후 헬륨을 60cc/min로 흘리면서 100°C에서 800°C까지 승온속도 10°C/min로 가열하여 화학흡착된  $\text{NH}_3$ 를 탈착시켰다. 탈착되는  $\text{NH}_3$ 는 G.C. (G1800, Yanaco)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3-1. TPD

여러 온도에서 탈암모늄시킨 촉매들에 대한  $\text{NH}_3$ 의



**Fig. 4. Temperature programmed desorption of NH<sub>3</sub>.**  
(1) 500, (2) 600, (3) 700, (4) 800, (5) 1000 °C

TPD 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. ZSM-5 촉매는 200°C-250°C와 550°C-580°C의 범위에서 두 개의 피크가 존재함을 알 수 있었다[12]. 탈암모늄 온도가 증가하면 낮은 온도에서 나타나는 약산점의 피크가 낮은 온도쪽으로 약간 이동하지만 그 크기는 변하지 않는 반면, 높은 온도에서 나타나는 강산점의 피크의 크기는 크게 줄어들었다. 따라서 탈암모늄 온도의 변화는 ZSM-5 촉매의 약산점보다는 강산점에 더욱 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

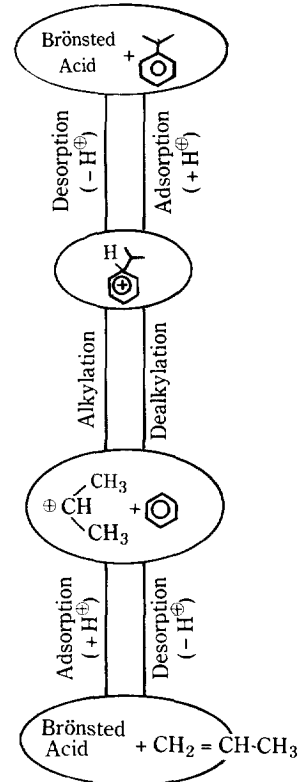
1000°C의 고온에서 탈암모늄시킨 경우에는 두 피크의 크기가 모두 크게 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 탈암모늄 온도가 증가함에 따라 산의 양이 줄어드는 것은 고온에서 하이드록실기가 제거되고 부분적으로 약간의 탈알루미늄화가 일어나므로서 Brønsted 산이 감소하기 때문이다.

### 3-2. 반응실험

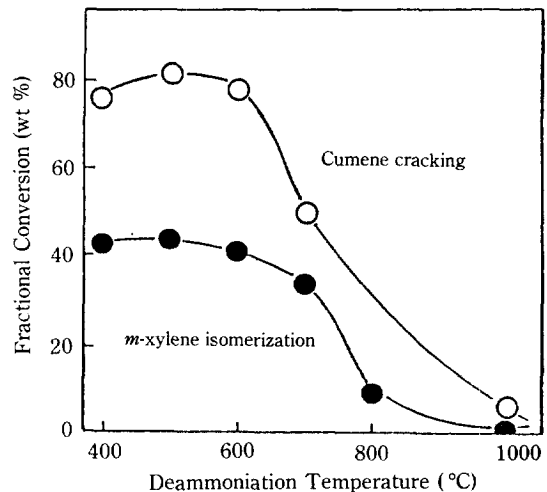
#### 3-2-1. 큐멘의 분해반응 및 자일렌의 이성화반응

NH<sub>4</sub>-ZSM-5의 탈암모늄 온도에 따른 B 산점의 특성변화를 알아보기 위하여 큐멘의 분해반응과 자일렌의 이성화반응을 실험하였다. B 산점에서만 일어난다고 알려진[11] 큐멘의 분해반응 및 자일렌의 이성화반응은 B 산점을 측정하는 직접적인 방법이다. B 산에서 큐멘의 분해반응이 일어나는 과정을 Fig. 5에 나타내었다[13].

탈암모늄 온도에 따른 큐멘의 분해반응 및 자일렌의 이성화반응에 대한 전화율을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 탈암모늄 온도가 증가함에 따라 각 반응의 전화율은 감소하였으며, 그 경향은 800°C 이상에서 특



**Fig. 5. Reaction mechanism of cumene cracking on Brønsted acid site [13].**



**Fig. 6. Conversion of the cumene cracking and m-xylene isomerization with deammoniation temperature.**

cumene cracking: temp. = 400 °C, WHSV = 34.37 (hr<sup>-1</sup>)

m-xylene isomer.: temp. = 400 °C, WHSV = 68.74 (hr<sup>-1</sup>)

히 심하였다. 이는 고온에서 탈암모늄시킬 경우 하이드록실기가 제거되어 B 산점이 감소하므로써 생기는 결과라 할 수 있다.

ZSM-5의 IR 연구에 의하면 소성온도가 높아짐에 따라  $3605\text{ cm}^{-1}$  부근의 hydroxyl group에 대한 피크가 감소하게 되며, 피리딘 흡착실험 결과 B 산점의 특성을 나타내는  $1540\text{ cm}^{-1}$  부근의 피리딘늄 이온 피크가 감소된다고 알려져 있다[14].

$800^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 탈암모늄시킨 경우 각 반응의 전환율이 급격히 감소하는 것은, 고온에서는 하이드록실기가 제거되면서 framework내의 알루미늄이 부분적으로 소량 제거되어 hydroxyl nest를 형성[15]하고, 빠져나온 알루미늄이 표면으로 이동하여 표면의 알루미늄 농도가 증가하며 이에 의해 촉매의 기공이 막히게 되기 때문이다. 높은 소성온도에 따른 탈알루미늄화는 XPS로 소성온도가 증가함에 따라 표면의 알루미늄 피크의 크기가 증가하는 것을 관찰함으로써 확인할 수 있다[16].

### 3-2-2. 메탄올 전회반응

탈암모늄 온도에 따른 산점의 변화가 메탄올 전회반응에 미친 영향을 Table 2에 나타내었다. 탈암모늄 온도가 증가하면 방향족종 벤젠과 자일렌의 선택도는 증가하고 톨루엔과 에틸 벤젠의 선택도는 감소한다.

지올라이트 계통의 촉매는 열처리에 의해 산의 양이 감소하지만 촉매의 형상 선택성은 증가한다[16]. 형상

선택성에 크게 영향을 받는 자일렌 이성체들의 탈암모늄 온도에 따른 선택도 변화를 살펴보면 탈암모늄 온도가 증가함에 따라 형상 선택성이 향상됨을 알 수 있다. 자일렌 이성체들의  $400^\circ\text{C}$ 에서의 평형상태 조성[17]은 *m*-(52.12%), *o*-(24.43%), *p*-(23.45%)이지만, Table 2에서 보는 바와 같이 탈암모늄 온도가 증가함에 따라 선택도가 *p*->*m*->*o*-순으로 되며  $800^\circ\text{C}$  이상

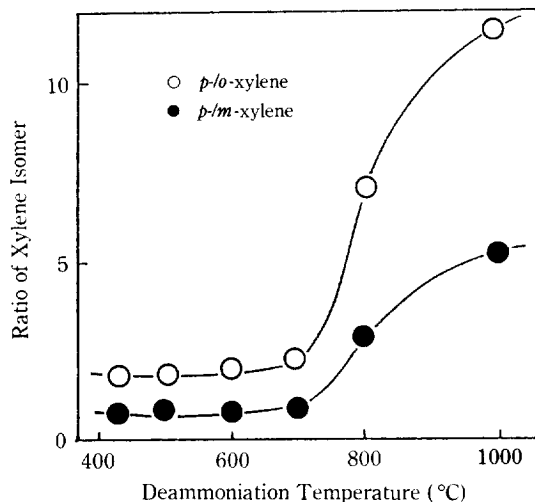


Fig. 7. Dependence of the ratios of xylene isomers formed in the reactions of methanol on deammoniation temperature of  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ .

Table 2. Product distribution with deammoniation temperature in the methanol conversion reaction

Atmosphere	Air						$\text{N}_2$	Vacuum
Deammo. Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	400	500	600	700	800	1000	500	500
Conversion	100	100	100	100	100	94	100	100
Aliphatics	67.9	61.9	66.4	69.4	78.8	94.6	61.0	68.1
Benzene	4.3	4.3	4.9	4.8	7.9	11.0	5.1	4.8
Toluene	24.0	23.1	23.7	22.5	13.2	10.1	24.9	27.0
Ethyl Benzene	5.2	5.4	4.3	4.6	4.0	2.5	4.4	3.9
<i>p</i> -Xylene	18.0	18.3	17.3	21.3	35.9	43.1	18.7	16.4
<i>m</i> -Xylene	21.1	21.2	21.5	22.1	10.0	7.4	24.1	25.9
<i>o</i> -Xylene	7.0	8.9	9.0	8.5	7.0	3.6	9.1	11.0
* Total Xylene	46.0	47.2	48.9	51.9	52.9	54.0	51.9	53.2
<i>p</i> -Ethyl Toluene	5.7	5.1	5.3	4.2	9.7	12.4	2.9	3.5
<i>m</i> -Ethyl Toluene	7.0	7.8	6.6	5.8	3.0	7.7	5.3	7.3
<i>o</i> -Ethyl Toluene	5.9	5.5	6.3	6.1	9.4	—	5.6	5.4
Trimethyl Benzene	—	0.5	—	0.4	—	—	—	—
* Total C +	18.6	18.8	18.2	16.5	22.0	22.1	13.7	16.1

\* reaction temperature =  $400^\circ\text{C}$

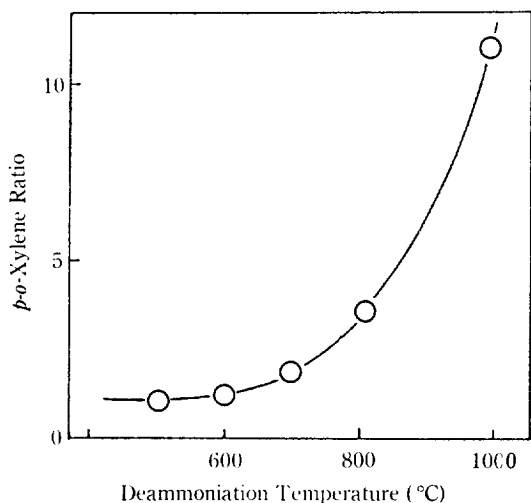


Fig. 8. Dependence of the ratio of *p*-*o*-xylene formed in the *m*-xylene isomerization on deammoniation temperature of NH<sub>4</sub>-ZSM-5.

에서 탈암모늄시킨 경우 *p*-의 선택도가 급격히 증가한다. 이는 앞에서 서술한 바와 같이 고온에서 탈암모늄시킬 경우 촉매의 framework로부터 표면으로 빠져나온 알루미늄이 촉매의 기공을 막으므로써 반응물과 생성물의 확산에 크게 영향을 미쳐 다른 이성체들 보다 확산속도가 훨씬 빠른 *p*-자일렌이 가장 많이 생성되기 때문이다. 메탄올의 전화반응에서 탈암모늄 온도에 따른 자일렌 이성체들의 선택도의 비율 Fig. 7에 나타내

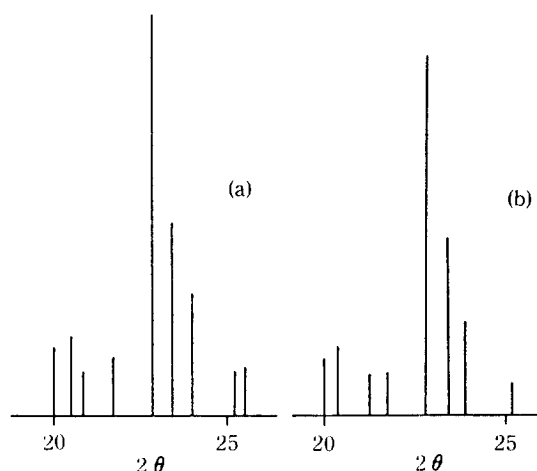


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of HZSM-5 deammoniation temperature: (a) 400, (b) 1000°C.

었으며, *m*-자일렌의 이성화반응에서 탈암모늄 온도에 따른 *p*-*o*-자일렌의 비율 Fig. 8에 나타내었다. 두 반응에서 탈암모늄 온도 증가에 따른 형상 선택성의 증가에 의해 *p*-자일렌의 선택도가 모두 증가됨을 알 수 있다.

한편 탈암모늄 온도의 증가로 인한 촉매 결정구조의 손상여부를 알아보기 위하여 400°C 및 1000°C에서 탈암모늄시킨 촉매에 대해 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 탈암모늄 온도가 1000°C일 경우 특성 피크의 크기가 약간 감소하였지만 그 위치와 형태의 변화가 없는 것으로 보아 1000°C에서도 ZSM-5의 구조는 유지되고 있는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

X-선 회절분석 결과 제조된 촉매가 ZSM-5의 결정 구조를 가지며, X-선 형광분석 결과 Si/Al비는 43이었다. TG-DTA 분석에 의하여 400°C 부근에서 유기 양이온인 TPAH가 탈착하는 것을 알았다.

NH<sub>4</sub>-ZSM-5의 탈암모늄 온도가 증가하면 하이드록실기가 제거되고 부분적으로 약간의 탈알루미늄화가 일어나면서 촉매의 결정성이 감소되어 BET 표면적과 물 및 메탄올의 흡착량이 감소한다. TPD 실험에서 탈암모늄 온도가 증가하면 하이드록실기의 제거 및 탈알루미늄화에 따른 B 산점의 감소에 의해 촉매의 산점이 줄어들며 강산점의 경우가 더 큰 영향을 받는다는 것을 알았다.

큐멘의 분해반응 및 자일렌의 이성화반응에서 탈암모늄 온도가 증가하면 B 산점의 감소에 의해 전화율이 감소하였으며 800°C 이상에서 더욱 심하였다. 메탄올의 전화반응에서 탈암모늄 온도가 증가하면 형상 선택성의 증가에 의해 자일렌 이성체들중에서 *p*-자일렌의 선택도가 증가하게 되며 800°C 이상에서 급격한 증가를 나타내었다.

#### 감 사

본 연구의 수행을 위해 연구비를 지원해 주신 주식회사 유공에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Meisel, S.L., McCullough, J. P., Lechthaler, C.H., and Weisz P.B.: "Gasolin from Methanol in one

- Step", CHEMITECH, Feb., 86-89 (1976).
2. Chang, C.D. and Silvestri, A.J.: *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
3. Derouane, E.G., et al.: *J. Catal.*, **53**, 40 (1978).
4. Ono, B.Y. and Mori, T.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 2209 (1980).
5. Chen, N.Y. and Reagan, W.J.: *J. Catal.*, **59**, 123 (1979).
6. Inui, T., Ishihara, T., Morinaga, N., Takeuchi, G.: *I&EC Proc. Res. Dev.*, **22**, 26 (1980).
7. Collins, D.J., Mulrooney, K.J., Medina, R.J., and Davis, B.H.: *J. Catal.*, **75**, 291 (1982).
8. Argauer, R.J. and Landolt, G.R.: U.S. Patent, 3, 702, 886 (1972).
9. Kim, M.H.: MA. Thesis, Seoul National University (1986).
10. Nayak, V.S. and Choudhary, V.R.: *Appl. Catal.*, **4**, 333 (1982).
11. Nayak, V.S. and Choudhary, V.R.: *J. Catal.*, **81**, 26 (1983).
12. Chao, K. and Chiou, B.H., et al.: *Zeolites*, **4**, 2 (1984).
13. Corma, A. and Wojciechowski, B.W.: *Catal. Rev.*, **24**(1), 1 (1982).
14. Vedrine, J.C. and Auroux, A., et al.: *J. Catal.*, **59**, 248 (1979).
15. Thaddeue, E.W.Jr. and Ralph, A.D.B., et al.: ACS SYM. 248 (1981).
16. Dejaifve, P. and Auroux, A., et al.: *J. Catal.*, **70**, 123 (1981).
17. Kaeding, W.W., Chu, C., and Weinstein, Y.B., et al.: *J. Catal.*, **67**, 159 (1984).