

SAPO-34 분자체 촉매에서 메탄올의 전환반응

고태석·서 곤

전남대학교 공과대학 공업화학과
(1989년 6월 29일 접수, 1990년 1월 18일 채택)

Methanol Conversion over SAPO-34 Molecular Sieve Catalyst

Tae-Seog Ko and Gon Seo

Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received 29 June 1989; accepted 18 January 1990)

요 약

합성한 SAPO-34 분자체 촉매에서 메탄올 전환반응을 조사하였다. SAPO-34 분자체 촉매에서 방향족 탄화수소는 생성되지 않고 올레핀의 수율은 높았으나, 탄화수소 침적에 의한 활성저하가 심하였다. SAPO-34 분자체 촉매의 산성도, 메탄올 전환반응에서의 생성물 선택성 및 활성저하 현상을 HZSM-5 제올라이트 촉매와 관련지어 고찰하였다.

Abstract—Methanol conversion over synthesized SAPO-34 molecular sieve catalysts was studied. Although the selectivity to olefin was very high and the formation of aromatics hydrocarbon was prohibited over SAPO-34 molecular sieve catalyst, the deactivation due to hydrocarbon deposition was serious. The acidity, product distribution in methanol conversion and deactivation of SAPO-34 molecular sieve catalyst were discussed comparing with those of HZSM-5 zeolite catalyst.

1. 서 론

메탄올을 가솔린으로 전환시키는 공정 (Methanol to Gasoline : MTG)은 올레핀이나 방향족 탄화수소처럼 특정한 탄화수소의 생산수단으로 연구되고 있다[1]. 그 중에서도 메탄올을 올레핀으로 전환시키는 공정 (Methanol to Olefin : MTO)은 석유화학공업의 원료공급에 탄력성을 부여할 수 있다는 점에서 검토되고 있다[2]. 올레핀은 메탄올 전환반응의 중간생성물이므로, 접촉시간을 줄여 반응의 진행정도를 제어하거나 온도를 높여 올레핀의 평형조성이 커지도록 반응조건을 조절하면, 올레핀의 선택도가 높아진다[3-5]. 또 MTG 공정에 사용되는 HZSM-5 제올라이트 촉매에

인을 담지시켜 촉매의 성질을 조절하면 올레핀의 선택도가 향상된다[6]. 이와는 달리 세공크기가 작아서 방향족 탄화수소가 생성되지 않는 제올라이트나 분자체를 촉매로 사용하여, 올레핀의 선택도를 높여보려는 시도도 있다[7].

세공크기가 방향족 탄화수소보다 작은 제올라이트나 분자체 촉매에서는 방향족 탄화수소가 생성되지 않으므로, 올레핀과 파라핀만 생성된다. 세공크기의 제한으로 방향족 탄화수소가 생성되지 않으면서, 파라핀이 생성되면 수소의 공급을 위해 탄소침적이 일어날 수 밖에 없다. 파라핀의 생성은 올레핀의 선택도를 낮출 뿐 아니라 탄소침적으로 인한 활성저하를 유발하므로, 세공크기가 작은 제올라이트나 분자체 촉매에서는 파라핀의

생성을 억제시켜야 올레핀의 선택도가 높으면서 촉매수명도 길어질 수 있다.

SAPO 분자체는 알루미늄과 인 그리고 실리콘으로 이루어진 분자체로서, 실리콘이 들어있기 때문에, AIPO 분자체와는 달리 산성을 보이고 산촉매반응에서 촉매활성이 있다. SAPO 분자체는 결정구조에 따라 여러 종류가 있다. SAPO-34 분자체는 chabazite와 같은 구조를 가지고 있으며, 세공크기는 0.43 nm로서 SAPO 분자체 중에서 세공크기가 중간정도이다[8, 9]. SAPO-34 분자체를 촉매로 하여 물에 희석시킨 메탄올을 반응시키면, 올레핀의 선택도가 90% 이상인 것으로 알려져 있으나[10], 자세한 내용은 발표되어 있지 않다.

이 연구는 조성이 다른 두 종류의 SAPO-34 분자체를 합성하여 이의 물성, 산성도, 흡착특성 및 메탄올 전환반응에서 촉매특성을 조사한 것이다. SAPO-34 분자체 촉매에서의 생성물 분포와 활성저하 등을 촉매의 물성과 연관지어 검토하므로써, 이 분자체 촉매에서 올레핀의 선택도가 높은 이유를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

SAPO-34 분자체는 tetra-ethyl ammonium hydroxide(TEAOH, Fluka, GR), colloidal silica (Du Pont Ludox HS-40), orthophosphoric acid (Hayashi Pure Chemical, CP), aluminium isopropoxide(Fluka, GR)의 혼합물을 200°C에서 160 시간 수열반응시켜 합성하였다. 수열반응 후 물로 씻어 여과하고 100°C에서 24시간 건조하였다. 이를 500°C에서 4시간 소성하여 유기 양이온을 제거하였다. 소량의 불순물로 들어있을 수 있는 양이온을 제거하기 위하여, 질산암모늄 용액을 3회 교환하여 주면서 80°C에서 3일간 이온교환하였고, 건조 후 550°C에서 다시 소성하였다. 합성모액의 농도를 조절하여 Si/(Si+Al+P) 물비가 다른 두 종류를 합성하였다. SAPO-34 분자체와 비교하기 위하여 사용된 HZSM-5 제올라이트는 Mobil사의 특허[11]에 따라 합성하였다. 합성모액의 조성은 다음에 보였다.

합성된 SAPO-34 분자체의 실리콘, 알루미늄, 인의

Catalyst	Composition of Reactant
SAPO-34A	(TEA) ₂ O:0.6SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ :50H ₂ O
SAPO-34B	(TEA) ₂ O:0.3SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ :50H ₂ O
HZSM-5	5(TPA) ₂ O:1.5Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :95SiO ₂ :4000H ₂ O

함량은 습식방법으로 분석하였다. SAPO-34 분자체의 X-선 회절패턴은 X-선 회절분석기(Rigaku Geigerflex 2028)로 CuK α , 35 kV, 15 mA 조건에서 얻었다. 결정모양은 주사 전자 현미경(Jeol JSM-35C)으로 조사하였으며, TG/DTA(Seiko SSC 5006)로 열분석실험을 행하였다. Bruker AC 300 핵자기 공명 흡수 분석기를 이용하여 실온에서 ²⁷Al의 magic angle spinning NMR 스펙트럼을 얻었다. 공명주파수는 78.2 kHz였으며, 화학적 변이는 Al(H₂O)₆³⁺를 기준으로 하여 나타내었다.

산성도를 비교하기 위하여 암모니아의 승온탈착곡선을 얻었다. 촉매 0.2g을 외경이 1/4" 스테인레스강 반응기에 넣고 헬륨기류 중에서 500°C로 3시간 가열 배기한 후, 이를 80°C까지 냉각시켰다. 80°C에서 암모니아를 주입하여 충분히 흡착시키고, 헬륨기류를 280 ml/min로 늘려 약하게 흡착된 암모니아가 제거되도록 2시간 이상 흘려주었다. 그 후 80°C에서 500°C까지 9.2°C/min로 승온시키면서 암모니아의 승온탈착곡선을 얻었다. 질소의 흡착등온선은 부피 측정에 의한 흡착 실험장치로 결정하였다. 300°C에서 2시간 10⁻⁵ mmHg로 배기한 후 액체질소 온도에서 흡착량을 측정하였다. 질소의 흡착등온선으로부터 얻은 표면적에 수분함량을 보정하여 건조질량당 표면적을 결정하였다.

메탄올 전환반응은 상압 흐름반응기로 조사하였다. 촉매 0.20g을 외경이 1/4" 스테인레스강 반응기에 넣고 아르곤기류 중에서 550°C로 3시간 활성화시켰다. 메탄올은 미량 액체펌프(Sage 341 A)를 이용하여 0.15 ml/hr로 기화기에 주입하여 아르곤과 혼합되도록 하였다(WHSV=0.59 hr⁻¹). 반응은 350-550°C 사이에서 조사하였다. 생성물은 6-port 시료채취 밸브를 이용하여 열전도도 검출기가 부착된 기체 크로마토그래프(Varian Aerograph 1420)에 직접 보내어 분석하였다. Porapak Q와 Carbowax 20M 컬럼을 직렬연결한 분리컬럼으로 120°C에서 10분 유지 후 190°C까지 10°C/min로 승온시키면서 생성물을 분석하였으며, 전환율은 공급된 메탄올 중에서 반응된 메탄올의 몰분율로 정의하였다. 탄화수소로 전환에 관심을 두었으므로, 디메틸에테르는 미반응물로 간주하였다. 어떤 물질의 생성에 소요된 메탄올의 몰수를 반응한 메탄올의 몰수로 나누어 선택도로 나타내었으며, 수율은 공급된 메탄올 중 그 물질의 생성에 소요된 메탄올의 분율로 정의하였다. 사용으로 활성저하된 SAPO-34 분자체 촉매는 8 ml/min의 공기 흐름속에서 550°C로 가열하여 침적탄소를 제거한 후 촉매특성을 조사하였으며, 활성

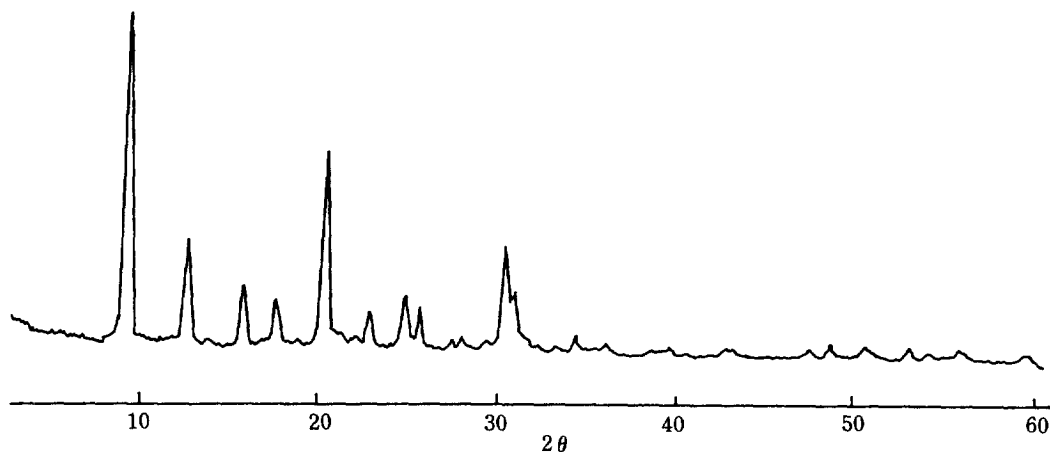


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of synthesized SAPO-34A molecular sieve.

저하된 촉매의 연소과정은 TG/DTA로 반응온도에 따라 비교하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 합성된 SAPO-34A 분자체의 X-선 회절 패턴을 보인 것이다. Si/(Si+Al+P) 물비가 다른 SAPO-34B 분자체에서도 동일한 패턴이 얻어졌다. Table 1에는 X-선 회절패턴에서 얻어진 주요 회절피크의 상대적 세기를 문헌에 보고된 SAPO-34 분자체의 결과[9]와 비교하였다. $d=6.91 \text{ \AA}$ 와 5.57 \AA 피크의 세기가 약간 다른 뿐 전체적으로 잘 일치되었다. 합성된 SAPO-34A 분자체의 전자현미경 사진을 Fig. 2에 보았다. 모서리가 드문드문 빠진 $1.5\text{--}3\mu$ 정도의 정육면체 모양으로, Inui 등[12]이 보고한 모양과 같았다. Fig. 3에는 SAPO-34 분자체와 HZSM-5 제올라이트에서 얻은 ^{27}Al 의 MAS NMR 스펙트라를 보였다. SAPO-34 분자체에서 47 ppm에서, HZSM-5 제올라이트에서는 60 ppm에서 흡수피크가 관찰되었다. SAPO-5 분자체에서는 정사면체로 골격에 들어있는 알루미늄의 흡수피크는 38 ppm에서[13], HZSM-5 제올라이트에서는 60 ppm 근처에서[14] 관찰된다. 정팔면체로 존재하는 알루미늄의 흡수피크는 0 ppm 근처에서 나타나므로, SAPO-34 분자체와, HZSM-5 제올라이트에 존재하는 알루미늄은 모두 정사면체 상태임을 알 수 있었다.

합성된 SAPO-34 분자체 촉매와 이와 비교하기 위해 사용된 HZSM-5 제올라이트의 조성과 표면적을

Table 1. Major peaks of X-ray diffraction pattern of synthesized SAPO-34 molecular sieve

2θ	Literature ^a		Synthesized			
			SAPO-34A		SAPO-34B	
	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀
9.3-9.5	9.31	100	9.51	100	9.40	100
12.7-12.9	6.86	11	6.97	36	6.91	32
13.8-14.05	6.30	10	6.42	7	6.37	4
15.9-16.05	5.52	50	5.57	22	5.57	21
17.7-18.0	4.93	11	5.01	17	5.01	18
20.4-20.6	4.31	73	4.35	61	4.33	63
22.7-23.1	3.85	3	3.88	15	3.81	19
24.9-25.2	3.53	14	3.58	19	3.58	21
25.7-25.85	3.45	14	3.47	16	3.44	17
27.5-27.6	3.23	2	3.24	7	3.23	7
30.4-30.6	2.93	24	2.94	33	2.92	41
31.0-31.2	2.87	18	2.89	20	2.88	21
34.3-34.4	2.61	4	2.61	8	—	—
39.5-39.6	2.28	3	2.28	5	—	—
48.8-49.0	1.86	6	1.87	7	—	—
53.0-53.05	1.73	3	1.73	5	—	—
55.8	1.65	4	1.65	5	—	—

^aRef. 9

Table 2에 정리하였다. 완전한 SAPO 분자체에서 규소와 인의 몰수를 더한 값은 알루미늄의 몰수와 같아야 하나, 두 시료 모두에서 규소와 인의 몰수를 더한 값에 비해 알루미늄의 몰수가 약간 적었다. SAPO 분자체에서 Al-O-P, Si-O-Al과 Si-O-Si 결합은 가능하지만, Si-O-P, Al-O-Al과 P-O-P 결합은 존재하지 않는다[15]. 규소와 인의 NMR 스펙트라는 확인하지 못

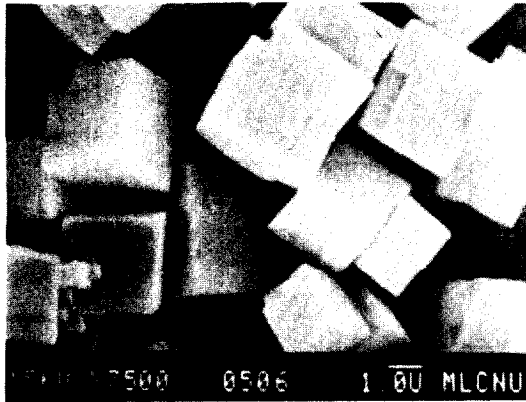


Fig. 2. SEM photo of synthesized SAPO-34A molecular sieve.

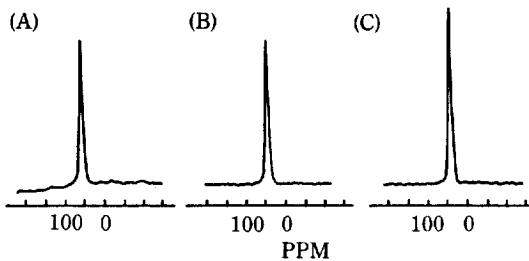


Fig. 3. ^{27}Al MAS NMR spectra of HZSM-5(A) zeolite, SAPO-34A(B), and SAPO-34B(C) molecular sieves.

하였으나 ^{27}Al NMR 스펙트럼으로부터 알루미늄은 모두 정사면체 상태에서 골격에 존재하고 있어 몰수합이 일치되지 않는 것은 P-O-P 결합이 불가능한 인 때문이 아니라 Si-O-Si 결합이 가능한 규소 때문으로 생각된다. 규소와 인의 몰수합과 알루미늄의 몰수와의 차이만큼 합성된 SAPO-34 분자체내에 Si-O-Si 결합이 있다고 보아야 하며, Si-O-Al 결합을 이룬 규소의 양은 알루미늄의 몰수에서 인의 몰수를 뺀 값으로 추정할 수 있다. SAPO 분자체에서 교환가능한 양이온의 함유 정도, 즉 산점을 생성시킬 수 있는 정도는, 규소나 인이 모두 알루미늄과 결합되어 있으므로 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ 몰비로 나타낼 수 있다. 소량의 Si-O-Si 결합이 있으므로 Si-O-Si 결합에 관계된 규소를 제하고 남은 규소(Si')로부터 계산된 $\text{Si}'/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ 몰비가 산점의 함유정도를 나타낸다. SAPO-34A 분자체에서 이 값은 0.04이며, SAPO-34B 분자체에서 0.01이며, SAPO-34A 분자체가 4배 정도 많다. HZSM-5 제올라이트에서 산점의 함유정도를 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 로 나타낼

Table 2. Chemical compositions and surface areas of prepared SAPO-34 and HZSM-5 catalysts

Catalyst	Chemical Composition	Surface Area, m^2/g
SAPO-34A	$(\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.44})\text{O}_2$	435
SAPO-34B	$(\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.47})\text{O}_2$	433
HZSM-5	$(\text{Si}_{0.96}\text{Al}_{0.04})\text{O}_2$	439

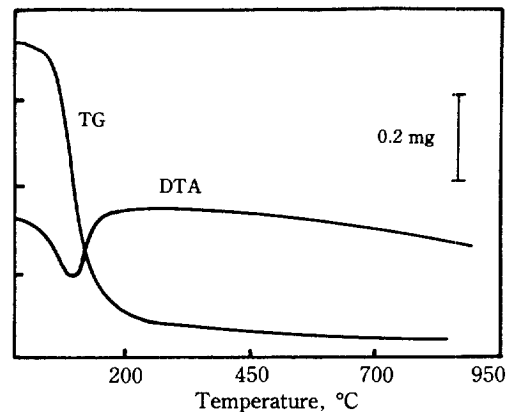


Fig. 4. TG/DTA curve of synthesized SAPO-34A molecular sieve.

수 있다. 비교를 위해 사용한 HZSM-5 제올라이트에서 이 값은 0.04로, SAPO-34A 분자체와 비슷하다.

표면적은 성분의 차이에 무관하게 SAPO-34나 HZSM-5 촉매에서 $430\text{--}440\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 비슷하였다. Fig. 4에 소성된 SAPO-34A 분자체의 TG/DTA 곡선을 보였다. 280°C 이내에서 탈수로 인한 질량감소가 있었으며, 800°C 까지도 다른 변화가 관찰되지 않았다. SAPO-34B 분자체에서도 같은 경향을 보였다. 같은 질량의 SAPO-34 및 HZSM-5 촉매에서 얻은 암모니아의 승온탈착곡선을 Fig. 5에 보였다. HZSM-5 촉매는 180 과 370°C 에서 최고점을 갖는 두 개의 탈착피크를 보인다. SAPO-34A 촉매에서도 이와 유사하게 160 과 360°C 에서 최고점을 갖는 두 개의 탈착피크가 관찰된다. 탈착피크의 면적은 SAPO-34A 촉매가 HZSM-5 촉매에 비해 크다. SAPO-34B 촉매에서도 두 개의 탈착피크가 나타나나, SAPO-34A 촉매에 비해 두 피크 모두 작으며 각 피크의 최고점도 낮아졌다. $\text{Si}'/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})$ 의 값이 작은 SAPO-34B 촉매에서는 탈착온도가 높은 피크의 면적이 현저히 작아, SAPO-34A 촉매에 비해 강한 산점이 적음을 보여준

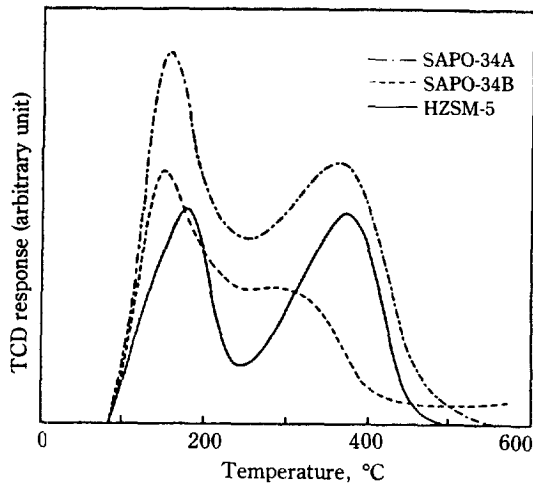


Fig. 5. TPD patterns of ammonia from SAPO-34A and HZSM-5 catalysts.

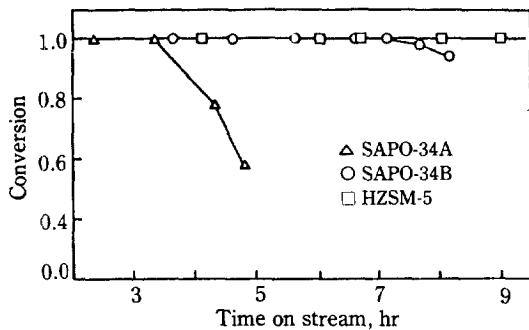


Fig. 6. Conversion of methanol over SAPO-34 and HZSM-5 catalysts at 400°C.
WHSV: 0.59 hr⁻¹.

다. HZSM-5 촉매에서는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 커져 산점수가 적어지면, 강한 산점의 상대적 분율은 비슷하거나 증가된다고 알려져 있으나[16, 17], 산점수가 적은 SAPO-34B 촉매에서 강한 산점이 아주 적은 점이 특이하다. 또 Si-O-Al 결합이 같은 정도 포함되어 있는 SAPO-34A 촉매와 HZSM-5 촉매 중에서 암모니아 탈착량이 SAPO-34 촉매가 더 크게 나타났다.

400°C에서 반응시간에 대한 메탄올의 전환율을 Fig. 6에 보였다. 3시간까지는 어느 촉매에서나 올레핀과 파라핀만 생성되지만, SAPO-34A 촉매에서는 3시간부터, SAPO-34B 촉매에서는 7시간부터 디메틸에테르와 메탄올이 생성물 흐름에서 관찰되었다. SAPO-34A 촉매에서 반응시간에 따른 생성물의 수율을 Fig. 7에 보였다. 반응초기에는 프로판이 주생성물이었으나, 반응시간이 길어지면 프로판은 현저히 줄어들고 프로필렌을

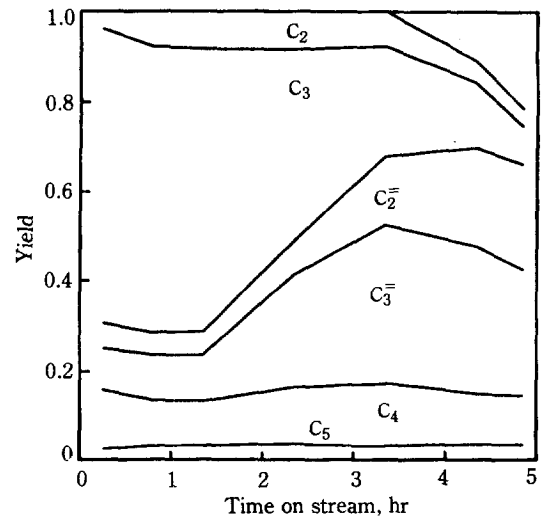


Fig. 7. Product yield in methanol conversion over SAPO-34A catalyst at 400°C.
WHSV: 0.59 hr⁻¹.

Table 3. Product distribution in methanol conversion over SAPO-34 and HZSM-5 catalysts

Catalyst	SAPO-34A	SAPO-34B	HZSM-5
Feed	MeOH/H ₂ O = 30/70(as vol.)	MeOH	MeOH
WHSV, hr ⁻¹	0.59(as MeOH)	0.59	6.35
Conversion	1.00	1.00	1.00
Selectivity			
C ₁	0.01	—	0.01
C ₂ =	0.27	0.21	0.10
C ₂	0.01	0.03	0.02
C ₃ =	0.39	0.42	0.12
C ₃	0.14	0.18	0.10
C ₄	0.15	0.14	0.31
C ₅	0.03	0.03	0.11
C ₆	—	—	0.03
Benzene	—	—	0.02
Toluene	—	—	0.06
Xylene	—	—	0.12

비슷한 올레핀의 수율이 크게 증가되었다. SAPO-34A 촉매에서는 활성저하가 너무 심하여 반응온도별로 비교하지 못하였다. 그러나 메탄올을 물과 함께 공급해주면 활성이 저하되는 속도가 느려지고 올레핀의 선택도도 높아졌다.

400°C에서 반응시작 후 3시간 때의 생성물 분포를 Table 3에 보였다. SAPO-34A 촉매에서는 메탄올을 물에 희석시킨 반응물 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=30/70$ as vol-

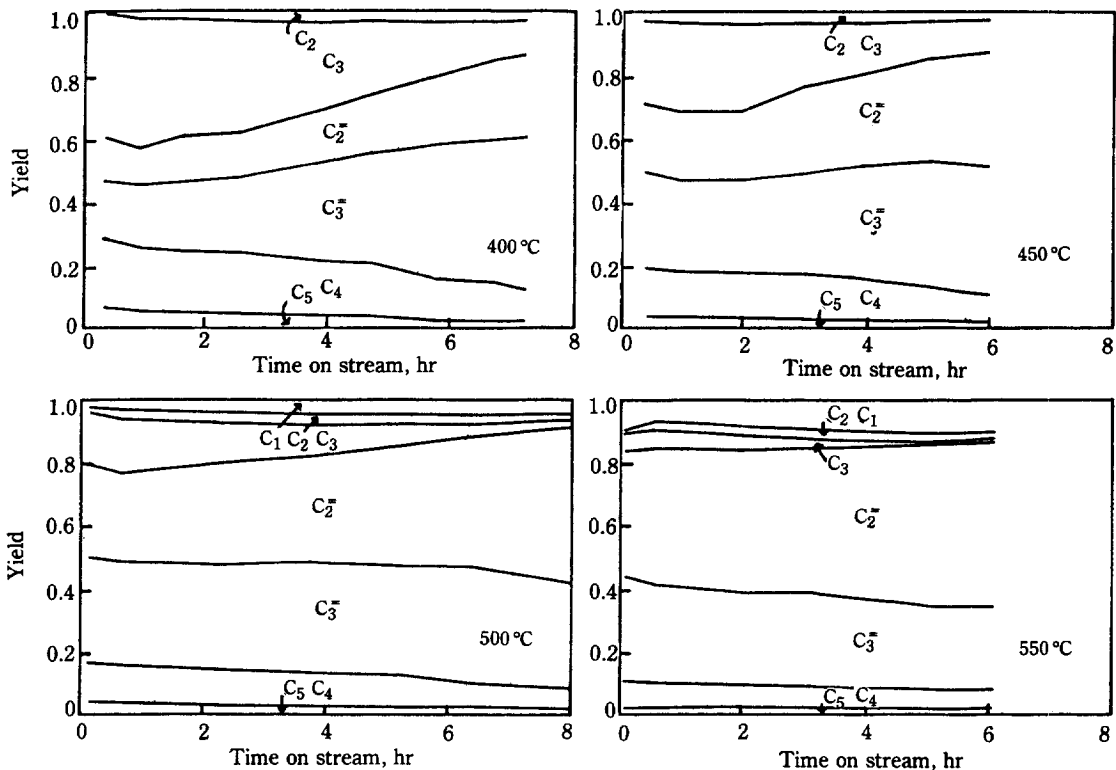


Fig. 8. Product yield in methanol conversion over SAPO-34B catalyst at various temperatures. WHSV: 0.59 hr^{-1} .

ume)의 반응결과를 보였다. SAPO-34 촉매에서는 C_6 이상의 탄화수소가 전혀 생성되지 않으며, HZSM-5 촉매에 비해 올레핀의 선택도가 높았다. 프로판의 선택도는 HZSM-5 촉매에서와 거의 비슷하였으나, 에탄의 선택도가 현저히 낮은 점이 특이하였다.

Fig. 8은 여러 온도에서 SAPO-34B 촉매에서의 반응결과를 나타낸 것이다. 반응시간이 길어지면 파라핀의 수율이 낮아지고 올레핀 수율이 높아졌다. 550°C 에서 에탄과 프로판의 수율은 반응시간이 길어져도 별 변화가 없었다. 낮은 온도에서는 올레핀 중에서도 프로필렌의 수율이 높으나 반응온도가 높아지면 에틸렌의 수율이 높아졌다. 500°C 에서는 활성저하 정도가 비교적 낮아 8시간이 경과하여도 100% 전환이 이루어졌으며, 에틸렌과 프로필렌의 수율합이 80% 이상으로 올레핀의 선택도가 아주 높았다.

활성이 저하되는 속도는 반응온도와 관계가 컸다. 400°C 보다 낮거나 550°C 보다 높은 온도에서는 활성저하가 심하였다. 400°C 이하에서 활성저하된 SAPO-34B 촉매는 550°C 에서 질소나 아르곤기류 중에서 3시간 처리하면 활성이 회복되었다. 이에 비해 550°C 에서

활성저하된 촉매는 산소기류 중에서 침적된 탄소를 태워주어야만 활성이 회복되었다. 공기 중에서 500°C 로 3시간 처리하여 침적된 탄소를 제거시키거나 아르곤기류 중에서 재생시킨 SAPO-34B 촉매에서의 생성물 분포는 에탄과 프로판의 수율이 약간 적은 점을 제외하면, 재생 전 촉매의 생성물 분포와 비슷하였다. 350°C 에서와 550°C 에서 반응시켜 활성저하된 SAPO-34B 촉매의 TG/DTA 결과를 Fig. 9에 보였다. 낮은 온도에서 활성저하된 촉매에서는 433°C 근처에서 큰 발열피크가 나타나며 560°C 근처에서는 약한 발열피크가 관찰된다. 이에 비해 550°C 에서 활성저하된 촉매에서는 430°C 근처에서 질량감소가 시작되지만, 578°C 에서 큰 발열피크가 관찰되었다. 활성저하된 SAPO-34B 촉매의 표면적은 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하로 크게 작아졌으나 공기 중에서 연소시키면 다시 원래의 값으로 회복되었다.

4. 고 찰

합성된 SAPO-34 분자체는 들어있는 규소가 Si-O-Al 결합을 이루기 때문에 산성을 보인다. 이 실험에

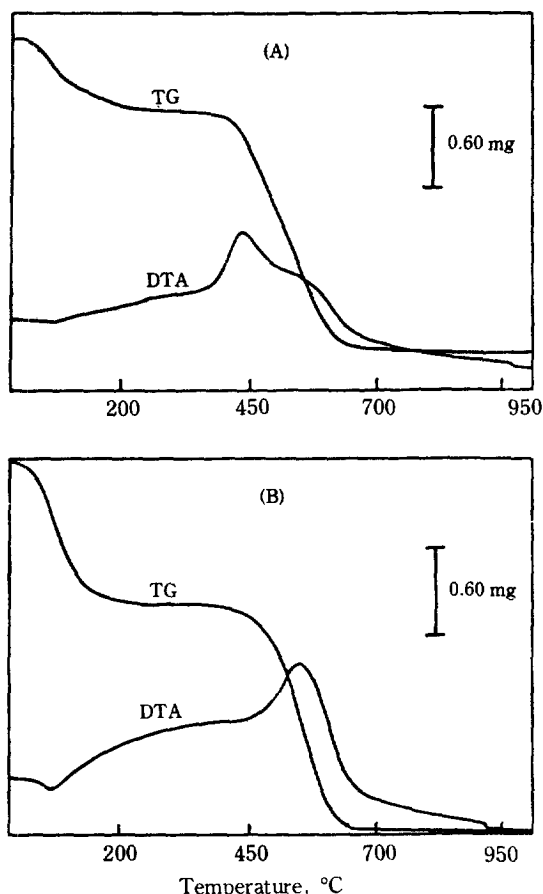


Fig. 9. TG/DTA curves of SAPO-34B catalysts de-activated at (A)350°C and (B)550°C.

사용된 합성한 SAPO-34 촉매에서 규소와 인의 몰수합이 알루미늄의 몰수보다 약간 크다. SAPO-34 분자체에서 Si-O-P나 P-O-P 결합은 불가능하므로, 과잉량의 규소가 Si-O-Si 결합상태로 존재한다고 보아야 하며, 이 Si-O-Si 결합을 제한 규소(Si')는 알루미늄의 몰수에서 인의 몰수를 뺀 값으로 추정될 수 있다. 암모니아의 승온탈착곡선에서 얻어진 암모니아의 탈착량은 $Si'/(Si+P+Al)$ 몰비가 0.04인 SAPO-34A 촉매에서 이 몰비가 0.01인 SAPO-34B 촉매보다 훨씬 많았다. 이는 Si-O-Al 결합이 산점을 생성시킨다는 설명과 잘 부합된다.

HZSM-5 촉매에서는 SiO_2/Al_2O_3 의 몰비가 커져 Si-O-Al 결합이 적어지면, 산점의 수는 감소되지만 강한 산점의 분율은 비슷하거나 증가되며, 이 현상은 세공내 정전기장 생성이나 세공구조 등과 관련지어 설명되고 있다[16, 17]. SAPO-34 촉매에서는 Si-O-Al

결합이 적어져 산점수가 적어지면, 강한 산점의 수가 현저히 줄어든다. 산점수가 SAPO-34A 촉매보다 적은 SAPO-34B 촉매에서, 산점수도 적었고 강산점의 분율도 아주 낮았다. 이러한 차이는 현재로서는 명확하게 설명할 수는 없으나, 가능한 설명의 하나로 HZSM-5 촉매와 SAPO-34 촉매의 세공내 전기적 상황이 서로 다를 수 있다. HZSM-5 촉매에서는 전기적으로 중성인 Si-O-Si 결합 중에 Si-O-Al 결합이 섞여 있어 Si-O-Al 결합의 빈도수가 작아지면 정전기장의 효과가 커진다. 이에 비해, SAPO-34 촉매에서는 알루미늄이 +3, 인이 +5의 하전을 가진 Al-O-P 결합으로 인해 규칙적인 전기장이 생성되므로 Si-O-Al 결합의 영향이 HZSM-5 촉매에서와 다를 수 있다. 그러나 SAPO-34B 촉매에서 조성과 강한 산점의 분율과의 관계는 SAPO 계 촉매의 산성도에 대한 체계적인 연구가 이루어진 후에 설명될 수 있다고 본다.

SAPO-34 촉매에서는 메탄올로부터 방향족 탄화수소가 생성되지 않는다. 촉매의 산성도나 접촉시간 및 반응온도를 달리하여도 파라핀은 생성되지만 방향족 탄화수소는 생성되지 않는다. 촉매의 활성이나 반응이 진행된 정도의 차이로 방향족 탄화수소가 생성되지 않는 것이 아니고, 세공 입구의 크기가 0.43nm로 작아 세공내에서 방향족 탄화수소가 생성되더라도 세공을 빠져나올 수 없는 제한 때문으로 생각된다.

메탄올은 탈수되어 디메틸에테르가 되고 이로부터 저급 올레핀이 생성되는 것이 일반적으로 받아들여지고 있는 메탄올 전환반응의 경로이다[1]. 저급 올레핀이 추가로 중합하여 보다 긴 올레핀이 되고 이들이 방향족 탄화수소와 파라핀으로 전환된다. 동시에 크래킹반응도 진행하여 복잡한 생성물 분포를 보이게 된다. SAPO-34A 촉매에서는 반응온도에 관계없이 반응초기에 파라핀이 많이 생성되나, 이어 파라핀이 감소되면서 올레핀이 많아진다. 반응시간이 경과하여 디메틸에테르가 관찰되면 올레핀과 파라핀의 수율도 감소된다. SAPO-34B 촉매에서도 같은 경향을 보인다. 450°C에서는 반응초기부터 올레핀의 수율이 높으나, 반응시간이 경과함에 따라 파라핀의 수율이 계속 감소된다. 파라핀은 방향족 탄화수소의 생성반응이나 크래킹반응에서 방출되는 수소가 있어야 생성될 수 있으나, 방향족 탄화수소의 생성이나 크래킹반응의 진행이 느려지면 파라핀의 생성은 적어지고 올레핀의 생성이 많아진다. 반응시간이 경과하여 촉매의 강한 활성점이 부분적으로 활성저하되어 방향족 탄화수소의 생성이나 크래킹반응이 억제되므로 결과적으로는 파라핀의 수율이 낮아지고

올레핀의 수율이 높아지는 것으로 생각된다. 반응온도가 높아질수록 C_4 - C_6 탄화수소의 수율이 낮아지고, 메탄의 수율은 약간 증가된다. 반응온도가 높아질수록 크래킹반응이 촉진되어 저급 탄화수소의 분율이 커지는 것으로 볼 수 있다. HZSM-5 촉매에서는 방향족 탄화수소가 생성되기 때문에 전체적인 경향을 비교하기 어려우나, 반응온도가 높아지면 방향족 탄화수소를 제외한 탄화수소 중에서 저급 탄화수소의 분율이 높아지는 점은 SAPO-34 촉매에서와 비슷하다.

올레핀의 수율은 반응초기보다는 반응시간이 어느 정도 경과하여 디메틸에테르가 관찰되기 전에 가장 높다. 탄소침적으로 활성이 저하되면 메탄올이 디메틸에테르로 또는 디메틸에테르가 저급올레핀으로 완전전환이 이루어지지 않는다. 메탄올이 디메틸에테르가 되는 전환반응은 비교적 약한 산점에서도 진행되므로[16], 강한 산점의 활성저하는 올레핀의 선택도 향상과 관계있어 보인다. 에틸렌과 프로필렌의 수율을 비교하여 보면 450°C 이하에서는 프로필렌쪽이 높다. 그러나 550°C에서는 에틸렌쪽이 현저히 많아진다. 반응온도가 높아지면 프로필렌, 에틸렌, 부텐간의 재평형반응[18]이 촉진되어 에틸렌의 수율이 높아지는 것으로 본다. 인이 담지된 HZSM-5 촉매에서도 낮은 온도에서는 프로필렌의 수율이 높으나 반응온도가 높아지면 에틸렌의 수율이 높다[19]. 즉 강한 산점이 부분적으로 피독되었다고 생각되는 인이 담지된 HZSM-5 촉매에서와 같은 경향을 보이는 점에서 SAPO-34 촉매에서도 같은 경로를 거치는 것으로 생각된다. SAPO-34 촉매에서 HZSM-5 촉매와 다른 반응경로를 거치거나 온도에 따라 반응경로가 달라지기 보다, 올레핀의 상대적 분율 변화는 올레핀간의 재평형반응에 의한 것으로 생각된다.

SAPO-34 촉매에서 활성저하는 Fig. 6에 보인 것처럼 HZSM-5 촉매에서 보다 심하며, 그 속도는 산성도와 반응온도에 따라 다르다. 산점수가 많은 SAPO-34 A 촉매에서 활성저하가 심한 것은, 연계반응인 메탄올 전환반응이 올레핀의 생성단계에서 끝나지 않고 탄소수가 긴 지방족 및 방향족 탄화수소의 생성까지 진행되므로, 생성된 고비점의 탄화수소가 활성점을 덮어버리기 때문으로 생각한다. 반응온도가 400-500°C일 때 가장 오랫동안 활성이 유지되지만, 반응온도가 이보다 낮아지거나 높아지면 활성저하 속도가 빨라진다. 낮은 온도에서 활성이 저하된 촉매는 질소나 아르곤기류 중에서 가열하여 흡착된 물질을 제거해줌으로 부분적으로 활성이 회복된다. 550°C에서 활성저하된 촉매는 산소로 연

소시켜야 활성이 회복되어, 반응온도에 따라 활성저하되는 상태가 다름을 암시한다. Fig. 9에 보인 TG/DTA 결과에서 활성저하된 반응온도에 따라 침적된 탄화수소가 연소되는 온도가 서로 달랐다. 350°C에서 5시간 반응시켜 활성저하된 SAPO-34B 촉매는 430°C에서 발열 피크를 보이거나 550°C에서 활성저하된 촉매는 580°C 근처에서 발열피크를 보인다. 이는 낮은 온도에서 활성저하되면 세공을 메운 물질이 비교적 저분자량의 탄화수소여서 질소나 아르곤기류 중에서 탈착이 가능하고 산소와 쉽게 반응하여 낮은 온도에서 연소된다. 그러나 500°C에서 세공을 메운 물질은 질소나 아르곤기류 중에서 쉽게 탈착되지 않으며 온도가 높아야 연소될 수 있는 고비점 탄화수소가 생성된 것으로 설명될 수 있다. 모더나이트 촉매에서와 같이, 낮은 온도에서는 선형 파라핀의 중합체 형태로, 높은 온도에서는 방향족 탄화수소의 중합체로 침적되었을 가능성은 높으나[20], 확인은 곤란하였다.

메탄올 전환반응에서 HZSM-5 촉매와 달리 SAPO-34 촉매에서 활성저하가 큰 이유는 세공구조의 차이로 설명될 수 있다. HZSM-5 촉매에서는 구부러진 세공구조로 인해 C_{11} 이상의 지방족 탄화수소의 생성이 억제되고, 또 세공입구의 크기가 커서 생성된 방향족 탄화수소가 세공 밖으로 빠져나올 수 있다. 그러나 SAPO-34 촉매는 chabazite 구조[8]이어서 긴 지방족 탄화수소의 생성이 가능한 반면, 세공내에서 생성된 방향족 탄화수소가 세공 밖으로 나올 수 없어 세공내에 탄소침적의 가능성이 매우 높아진다고 생각될 수도 있다. 강한 산점이 많은 SAPO-34 촉매에서 특히 활성저하가 심한 것도 탄소침적의 원인이 될 수 있는 물질의 생성을 촉진시킬 수 있는 강한 산점이 많다는 점으로 설명될 수 있다. 반응물로 물을 메탄올과 함께 넣어주거나 강한 산점이 적은 SAPO-34 촉매에서, 활성이 오래 유지되고 올레핀의 선택도가 높아지는 이유를 강한 산점이 적거나 물의 흡착으로 강한 산점이 부분적으로 차폐되는 효과로 설명할 수 있다. 그러나 이러한 가능성은 SAPO 계 촉매에 대한 산성도나 확산 및 반응특성에 대한 충분한 연구결과가 뒷받침되어야 확인할 수 있다고 본다.

5. 결 론

SAPO-34 분자체는 Al-O-P 결합외에 규소로 인한 Si-O-Al 결합이 있어 산성을 보이며 메탄올 전환반응에서 촉매활성이 있으나, HZSM-5 제올라이트와는 달

리 산점의 양이 적어지면 강한 산점의 분율이 낮아진다. SAPO-34 분자체에서 메탄올로부터 파라핀과 올레핀은 생성되지만 방향족 탄화수소는 생성되지 않으며, 이는 촉매활성이나 반응의 진행 정도보다 세공크기에 의한 제한으로 생각된다. 메탄올 전환반응에서 생성물 분포는 반응시간에 따라 파라핀이 감소하고 올레핀이 많아지는 경향을 보이며, 반응조건에 따라서는 에틸렌과 프로필렌의 수율합이 80% 이상으로 대단히 높았다. 메탄올 전환반응에서 SAPO-34 분자체는 HZSM-5 촉매에 비해 활성저하가 심하며, 강한 산점의 함량이 많을수록 그 정도가 더 컸다. 활성저하 정도는 반응온도에 따라 다르며, 반응온도에 따라 탄소의 침적기구가 다른 것으로 생각되었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 이루어진 것으로, 이에 대해 사의를 표합니다.

REFERENCES

1. Chang, C.D.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **25**, 1 (1983).
2. Chang, C.D.: *ibid.*, **26**, 323 (1984).
3. Chang, C.D. and Silvestri, A.J.: *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
4. Chang, C.D., Chu, C.T-W. and Socha, R.F.: *ibid.*, **86**, 289 (1984).
5. Chu, C.T-W. and Chang, C.D.: *ibid.*, **86**, 297 (1984).
6. Kaeding, W.W. and Butter, S.A.: *ibid.*, **61**, 155 (1980).
7. Chang, C.D., Lang, W.H. and Silvestri, A.J.: U.S. Patent 4,062,905 (1977).
8. Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R. and Flanigen, E.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092 (1984).
9. Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R. and Flanigen, E.M.: U.S. Patent 4,440,871 (1984).
10. Rabo, J.A.: Proc. 1st Korea-U.S.A. Catalysis Workshop, 1987, Seoul.
11. Argauer, R.J. and Landolt, G.R.: U.S. Patent 3,702,886 (1972).
12. 松田洋和, 岡庭 宏, 宮本 明, 乾 智行: 第3回 C, 觸媒化學 Symposium(日本), 7(1986).
13. Thomas, J.M., Klinowsky, J., Ramadas, S., Anderson, M.W., Fyfe, C.A. and Gobbi, G.C.: *ACS Symp. Ser.*, **218** (1986).
14. Martens, J.A., Mertens, M., Grobet, P.J. and Jacobs, P.A.: in *Innovation in Zeolite Material Science*, Grobet et al. Ed., Elsevier (1988), p.97.
15. Bennett, J.M. and Blackwell, C.S.: *ACS Symp. Ser.*, **218**, 143 (1983).
16. Inui, T., Suzuki, M., Inoue, T., Murakami, Y. and Takegami, Y.: in *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, Jacobs, P.A. et al. Ed., Elsevier (1984), p. 201.
17. Meshram, N.R., Hedge, S.G. and Kulkarni, S.B.: *Zeolites*, **6**, 434 (1986).
18. Dessau, R.M.: *J. Catal.*, **89**, 111 (1986).
19. 서 곤, 송요순, 변대홍, 하백현: *화학공학*, **26**, 591(1988).
20. Lange, J.P., Gutsze, A., Alligeier, J. and Karge, H.G.: *Appl. Catal.*, **45**, 345 (1988).