

## ZSM-5촉매상에서 메탄올로부터 저급올레핀 생성에 관한 연구

정종현 · 이준원 · 이현구

서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1992년 6월 16일 접수, 1993년 2월 24일 채택)

## A Study of Methanol Conversion to Light Olefins over ZSM-5 Catalyst

Jong-Hun Jeong, Jun-Won Lee and Hyun-Ku Rhee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received 16 June 1992; accepted 24 February 1993)

### 요 약

HZSM-5촉매상에서 메탄올 전환반응 실험을 실시하여 250°C 근처에서는 메탄올로부터 DME(dimethylether)로의 탈수반응만이 일어나고, 310°C 근처에서는 올레핀의 자촉매반응으로 인하여 방향족화 반응이 급격히 진행됨을 관찰하였다. 또한 반응물에 물을 첨가할 경우 생성물 중에 저탄소수 올레핀과 방향족 탄화수소가 증가하며, 촉매기공 내의 물의 방출효과에 의하여 촉매의 비활성화 정도가 감소되는 것을 확인하였다. 금속함침으로 변형된 촉매의 경우 금속이온이 일부 B산점의 H<sup>+</sup>이온과 이온교환되어 B산이 감소하고, 또한 금속이온 및 산화물 형태로 존재할 경우에는 L산으로 작용할 수 있어 산점의 재분산 현상이 일어나는 한편, 촉매표면에서는 소성과정에서 금속산화물이 형성되므로 기공막힘 현상이 일어나는 것을 알 수 있었다. 이러한 연유로 금속함침에 의하여 촉매의 반응성과 비활성화 정도가 HZSM-5촉매의 경우보다 감소하며, 특히 메탄올의 100% 전환상태에서 저탄소수 올레핀의 선택도를 크게 향상시킬 수 있었다.

**Abstract**—From the experimental results of methanol conversion over HZSM-5 catalyst, it was observed that around 250°C methanol was only dehydrated to DME(dimethylether) and the aromatization was promoted by the autocatalytic reaction of light olefins around 310°C. When water was added to the reaction mixture, the selectivities to light olefins and aromatics were found to increase and the degree of deactivation to decrease due to the steam distillative effect exerted by water present in the pore. In case of HZSM-5 catalysts modified by metal impregnation, it was noticed that the Brønsted acid sites decreased because of the partial ion-exchange of H<sup>+</sup> ions by metal ions and that redistribution of acid sites occurred since metal ions and metal-oxides gave rise to an increase in the Lewis acid sites. Also, it is evident that the crystalline metal oxide formed on the catalyst surface during the course of calcination played the role of pore-plugging. For these reasons, the metal impregnated HZSM-5 catalysts showed lower activity and lower rate of deactivation in comparison to the HZSM-5. In particular, the modified catalysts gave substantially higher selectivities to light olefins at the level of 100% conversion of methanol.

## 1. 서 론

1976년 Mobil사에서는 ZSM-5라는 합성 제올라이트를 사용하여 메탄올로부터 한 단계의 공정에 의하여 고옥탄가의 가솔린을 합성하는 공정을 개발하였는데, 위의 MTG (Methanol-to-Gasoline) 공정뿐만 아니라, MTO (Methanol-to-Olefin) 공정, dewaxing, xylene isomerization, toluene disproportionation, ethylbenzene synthesis 등의 여러 공정들이 연구되고 있다.

이 ZSM-5는 기존의 8-membered ring의 기공크기를 갖는 제올라이트 A, erionite, 12-membered ring으로 기공 내에 13 Å의 커다란 super-cage를 갖는 faujasite, X 및 Y제올라이트나 2차원적인 기공구조를 갖는 morde-nite와는 달리 중간크기인 10-membered ring의 기공크기를 가지며, 5.4×5.6 Å 크기의 straight channel과 5.1×5.5 Å의 sinusoidal channel의 3차원적인 교차로 이루어지는 기공구조에 의하여 균일한 기공크기와 구조를 갖게 되므로, 다른 제올라이트보다 형상선택성(shape selectivity)이 우수하고, 비활성화 정도가 낮으며, 높은 Si/Al비에 따른 열적 안정성도 우수한 것으로 알려져 있다.

최근 올레핀 용도의 다양화에 따라서 탄화수소 생성물 중에서 올레핀의 선택도를 증가시키려는 연구가 많이 진행되고 있는데, 일반적으로 저탄소수 올레핀의 선택도를 증가시키기 위해서는 erionite, chabazite, zeolite T, ZK-5 SAPO-17 및 SAPO-34 등[1]의 작은 기공의 제올라이트가 유리하나 촉매의 비활성화가 어려운 문제로 대두되고 있다.

따라서 본 연구에서는 촉매의 비활성화 정도가 낮은 ZSM-5를 제조하여 물리, 화학적인 특성을 조사하고, 반응성에 절대적인 영향을 미치는 것으로 알려진 산도에 대하여 연구하는 한편, 메탄올 전환반응에 적용하여 촉매의 활성 및 선택성을 분석, 검토하였다. 특히 에틸렌이나 프로필렌과 같은 저탄소수 올레핀의 생성에 중점을 두어, 여러 금속의 함침으로 촉매를 변형시켜 저탄소수 올레핀의 선택도에 미치는 영향을 조사하고, 함침된 금속들에 의한 효과를 규명하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

ZSM-5는 유기양이온 존재하에서 잘 제조되는데, 사용되는 유기염기에 따라서 ZSM 계열의 다른 촉매가 제조된다. 일반적으로 ZSM-5촉매는  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TPAOH-H}_2\text{O}$ 의 반응계에서 제조되는데, 본 연구에 사용된 촉매는 Mobil사의 특허에 제시되어 있는 방법을 근거로 하

Table 1. Surface areas of various metal impregnated HZSM-5 catalysts

Catalyst	BET surface area(m <sup>2</sup> /g)
HZSM-5	386
Co/HZSM-5	340
Mg/HZSM-5	332
Ni/HZSM-5	344
Rb/HZSM-5	358

여, 이미 문헌에 발표된 방법[2]으로 제조하였다. Silica 원으로는 sodium silicate를 사용하였고 유기염기로는 tetrapropylammonium hydroxide(TPAOH)를 사용하였다. 반응물 젤의 조성은  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{TPAOH} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 의 몰비를 45.84 : 1.00 : 16.87 : 9.48 : 129.00 : 1922.00로 하였다.

금속함침촉매의 제조에 있어 금속의 원으로는 nitrate 형태의 금속염[ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \dots$ ]을 사용하였다. 먼저 일정량의 HZSM-5촉매에 적합한 용매의 양을 취한 다음 여기에 금속성분을 녹여 용액을 만들고 이것을 촉매와 접촉시키는 방법으로 함침촉매를 제조하였다. 함침량은 촉매 무게에 대하여 6 wt%로 일정하게 하였다.

### 2-2. 촉매의 특성분석

제조된 촉매의 X-선 회절분석결과에 의하면, 강도가 큰 피크의 선회절 반사각(2θ)의 위치가 7.8°, 8.8°, 23.1°, 24.3°으로 Mobil사의 ZSM-5의 분석결과와 일치하였다. 그리고 금속으로 함침된 촉매의 경우에도 선회절 반사각의 위치와 강도가 변화를 나타내지 않는 것으로 보아 금속함침에 의해서는 구조적인 변화가 일어나지 않음을 알 수 있었다.

SEM분석을 통하여 촉매의 결정모양과 크기를 조사하였는데, 1.5-2.5 μm 크기의 정육면체의 형태와 부정형이 함께 존재하는 것으로 관찰되었고, X-선 형광분석으로 Si/Al의 비를 측정한 결과 31의 값을 얻었다.

질소를 이용한 BET법에 의하여 측정된 비표면적은 HZSM-5의 경우 386 m<sup>2</sup>/g이었고, 함침된 촉매들의 경우에는 거의 대부분이 Table 1에 보인 바와 같이 HZSM-5보다 작게 나타났는데, 이것은 소성에 의하여 함침금속들의 산화물이 형성되고, 이로 인하여 기공막힘 현상이 일어나기 때문인 것으로 추정된다.

### 2-3. TPD 및 IR 분석

$\text{NH}_3$ 를 이용한 TPD 분석실험에서는 먼저 촉매표면을 10<sup>-5</sup> torr 하, 350-400°C 범위의 온도에서 3-4시간 동안 전처리하여 불순물을 제거한 다음 상온으로 냉각하여

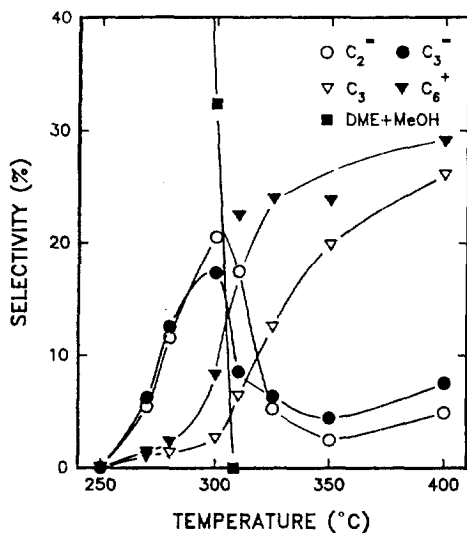


Fig. 1. Effect of temperature on the selectivities of various hydrocarbons from methanol conversion over HZSM-5 catalyst.

다량의  $\text{NH}_3$ 로 2시간 정도 흡착시켰다. 이어서 다시  $10^{-5}$  torr 하의 상온에서 2-3시간 정도 처리하여 여분의  $\text{NH}_3$ 를 제거하고 승온율을  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여  $20\text{ ml}/\text{min}$ 의 He 유속하에서  $650^\circ\text{C}$  까지 탈착시키면서 TCD로 분석하였다.

TPD와 병행하여 산점의 분포와 반응성과의 관계를 조사하기 위하여 IR 분석실험을 수행하였다. 촉매표면을  $10^{-5}$  torr 하,  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 3-4시간 전처리하여 불순물을 제거한 다음 상온으로 냉각하여 과량의 피리딘을 흡착시킨 다음 여분의 피리딘을 제거하고 분석실험을 실시하였다.

## 2-4. 촉매반응실험

반응기로는 pyrex 유리관을 사용하여 소형의 연속흐름반응기로 조립하였고, CA 열전쌍을 촉매층에 설치하여  $\pm 1^\circ\text{C}$  범위에서 온도를 제어하였다. 반응계가 정상상태에 도달하였을 때 생성물이 응축되지 않도록 가열한 상태에서 시료를 채취하여 FID로 분석하였다. 이 때 컬럼재료로는 porapak Q(2 m)와 PEG 20 M(2 m)을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. HZSM-5 촉매의 반응성

HZSM-5 상에서의 반응온도에 따른 생성물의 분포변화를 Fig. 1과 2에 나타내었다.  $250^\circ\text{C}$  까지의 온도에서는

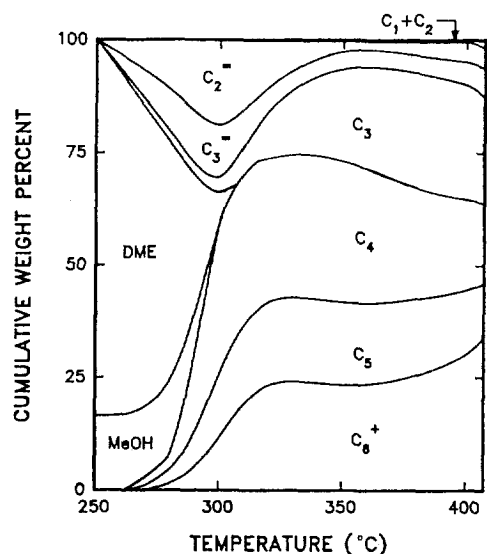


Fig. 2. Effect of temperature on the product distribution from methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 catalyst.

메탄올로부터 dimethylether(DME)로의 탈수반응만이 진행되는데, 이 반응은 가역적인 반응으로 보고되어 있다[3].

$250\text{--}300^\circ\text{C}$  까지의 온도구간을 살펴보면 DME의 생성이 급격히 저하되면서 DME의 탈수반응에 의하여 생성되는 것으로 추정되는  $\text{C}_2^-$ 와  $\text{C}_3^-$ 가 증가하다가  $310^\circ\text{C}$  부근에서 이 성분들도 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 반면  $\text{C}_4$ 와  $\text{C}_5$ 는 계속 증가하다가  $320\text{--}330^\circ\text{C}$ 를 고비로 고온쪽으로 가면서 감소하는 경향을 보이고,  $\text{C}_6^+$  이상의 생성물들은(비방향족과 방향족의 구분이 되어 있지 않음)  $400^\circ\text{C}$  정도까지는 완만하게 증가하다가  $400^\circ\text{C}$  이상의 고온에서는 크게 증가하는 것으로 나타났다.

위의 결과를 검토하면 HZSM-5 촉매 상에서의 메탄올 전환반응은 일단 2분자의 메탄올로부터 탈수반응에 의하여 DME가 생성되고, 이 DME가 탈수반응에 의하여 표면에 흡착된 상태의  $\text{C}_n$  ( $n \geq 2$ ) 족을 만드는 것으로 추정된다. 이  $\text{C}_n$  족은 다시 메탄올이나 DME, 또는  $\text{C}_n$  족에서 탈착되어 형성된 에틸렌 등 저탄소수 올레핀 등과 반응하는 것으로 생각된다. 이것은 Fig. 2에서 메탄올과 DME가 급격히 감소하면서  $\text{C}_2^-$ 와  $\text{C}_3^-$ 가 증가하고, 이어서  $\text{C}_2^-$ 와  $\text{C}_3^-$ 가 급격히 감소하면서  $\text{C}_4$  이상의 생성물이 급격히 늘어나는 것로부터 유추할 수 있다. 이와 같이 촉매표면에 흡착된 상태의  $\text{C}_n$  족 ( $n \geq 2$ )들은 저탄소족에서 단계적으로 고탄소족으로 전환되어 나가는 것으로 판단된다. 그러므로 Anderson 등[4]의 촉매에 흡착된

Table 2. Effect of water on methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 catalyst

Reaction condition <sup>a</sup>			
Composition(vol%)	CH <sub>3</sub> OH(100%)	CH <sub>3</sub> OH(80%) + H <sub>2</sub> O(20%)	CH <sub>3</sub> OH(50%) + H <sub>2</sub> O(50%)
Temperature(°C)	300	300	300
Time on stream	120 min	242 min	311 min
P <sub>MeOH</sub> (KPa)	41	30	16
Product distribution(wt%) <sup>b</sup>			
C <sub>1</sub>	0.25	0.39	0.19
C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	20.09	22.43	23.88
C <sub>2</sub>	0.17	0.21	0.18
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	17.27	17.33	18.28
C <sub>3</sub>	2.38	3.54	3.17
DME	24.64	8.45	8.00
MeOH	8.78	1.04	5.87
C <sub>4</sub> <sup>c</sup>	11.39	15.26	11.69
C <sub>5</sub> <sup>d</sup>	6.98	9.98	7.39
C <sub>6</sub> <sup>+e</sup>	8.05	21.37	21.35

<sup>a</sup> W/F = 15.7 g-cat·hr/g-mol reactants. <sup>b</sup> Product distribution is exclusive of water. <sup>c</sup> hydrocarbons with four carbon atoms.

<sup>d</sup> hydrocarbons with five carbon atoms. <sup>e</sup> hydrocarbons with more than six carbon atoms.

상태의 C<sub>3</sub><sup>=</sup>나 C<sub>4</sub><sup>=</sup> 성분이 반응의 중요한 중간체라는 제안은 타당한 것으로 생각된다.

한편, 300-320°C 구간에서 C<sub>2</sub><sup>=</sup>와 C<sub>3</sub><sup>=</sup>가 급격히 감소함에 따라 C<sub>4</sub> 이상의 탄화수소가 증가하는 현상은 촉매에 흡착된 상태의 저탄수소 올레핀족과 이것이 탈착하여 형성된 올레핀사이의 반응이 자촉매반응이라는 Chang [5]의 주장을 뒷받침하는 것으로 이해할 수 있다. 이상의 HZSM-5촉매상에서의 메탄올 전환반응에 대한 이해는 현재까지 알려진 여러 연구의 결과를 재구성한 것으로 볼 수 있는데, 본 연구에서는 지금까지 비교적 간과되어온 propylene과 propane 사이의 생성비의 관점에서 HZSM-5촉매와 합침변형촉매에서의 메탄올 전환반응에 대하여 주로 논의하고자 한다.

Fig. 2를 검토하면 메탄올과 DME의 100% 전환이 일어나는 온도를 기점으로 하여 그 이상의 온도에서는 C<sub>3</sub><sup>=</sup>/C<sub>3</sub>의 비가 급격하게 1보다 작아지는 것을 알 수 있다. 그리고 반응온도 전구간에서 C<sub>2</sub><sup>=</sup>는 C<sub>3</sub><sup>=</sup>와 거의 같은 변화를 보이며, C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>는 미미한 변화를 나타내고 있다. 또한 C<sub>2</sub><sup>=</sup>가 급격하게 감소하면서 C<sub>4</sub>가 증가하였고, C<sub>6</sub><sup>+</sup>의 거동은 C<sub>2</sub><sup>=</sup>와 C<sub>3</sub><sup>=</sup>가 최고의 선택도를 보이고 지속적으로 감소하는 구간에서는 큰 변화없이 일정한 선택도를 유지하다가 400°C 이상의 고온에서 C<sub>4</sub>가 크게 감소하면서 선택도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이로 부터 저급올레핀들은(C<sub>2</sub><sup>=</sup>-C<sub>4</sub><sup>=</sup>, C<sub>4</sub>의 경우 올레핀과 파라핀의 구분이 되어 있지 않음) 주로 올레핀의 oligomerization 반응에 이은 탈수소고리화반응 등에 의하여 방향족화합물로 전환되는데, C<sub>2</sub><sup>=</sup>는 C<sub>4</sub><sup>=</sup>로의 전환에, C<sub>3</sub><sup>=</sup>

는 C<sub>3</sub>와 방향족으로의 전환에, 그리고 C<sub>4</sub><sup>=</sup>는 방향족으로의 전환에(주로 400°C 이상의 고온에서) 주로 참여하는 것으로 판정된다.

### 3-2. 물의 첨가에 따른 반응성의 변화

Table 2는 반응계가 충분히 정상상태에 도달하였을 때 얻은 결과로 반응물에 물을 첨가하면 방향족과 올레핀의 선택도가 각각 증가하는 것을 보여주고 있다. 이러한 현상은 반응물에 물이 들어 있을 경우 방향족이 생성되는 온도가 낮아진다는 Oudejans 등[6]의 보고, 또는 생성물인 물에 의해서는 메탄올 전환반응이 억제되지 않는다는 Anderson 등[7]의 결과와 부합하는 것으로 생각된다. 한편, 촉매의 비활성화 정도가 저하되는 현상도 관찰할 수 있었는데, 이것은 첨가된 물이 촉매기공 내에서 증류효과를 유발하여 방향족 생성물이 기공밖으로 빠져 나오는 것을 촉진시켜 나타나는 현상으로 이해된다.

ZSM-5는 다른 제올라이트보다 강한 소수성을 지니는데, 상온상압상태에서 물이 ZSM-5촉매의 산점을 점유하고 있어도 진공하의 379 K 정도에서 쉽게 탈착되고, 촉매표면에 흡착된 물은 메탄올에 의하여 쉽게 대체되지만, 흡착된 메탄올은 물에 의하여 쉽게 대체되지 않는다는 실험결과[8]를 고려할 때, 비록 반응온도까지 일부의 물이 활성점을 점유하고 있다 하더라도, 반응물인 메탄올이 들어가면 물이 빠르게 메탄올로 대체되어 반응시에 물이 활성점을 점유하는 경우는 극히 적을 것으로 생각된다. 또한 방사성 동위원소에 의한 관찰에서 먼저 메탄

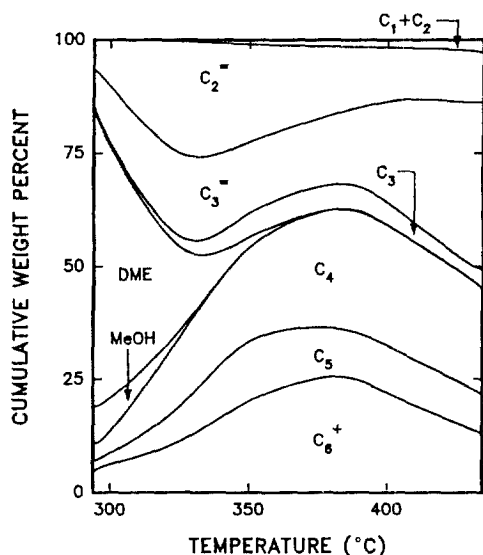


Fig. 3. Effect of temperature on the product distribution from methanol conversion to hydrocarbons over Mg/HZSM-5 catalyst.

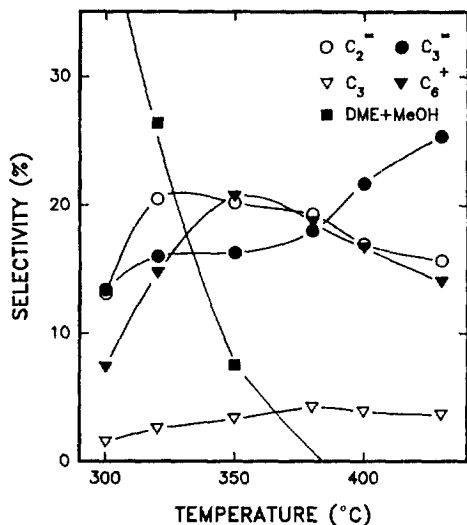


Fig. 4. Effect of temperature on methanol conversion to hydrocarbons over K/HZSM-5 catalyst.

올( $\text{CH}_3\text{OH}$ )을 흡착시키고, 여기에 다시 물( $\text{H}_2\text{O}$ )을 흡착시켰을 때 먼저 흡착된 메탄올은 아무 변화가 없고, 새로이 흡착된 물의 피크가 관찰된 실험결과[8]를 고려하면, 물이 촉매표면에 흡착되어 있는 중간생성물에 영향을 주어 반응성을 변화시킬 수 있을 것으로 추정된다.

### 3-3. 금속함침에 의한 반응성변화

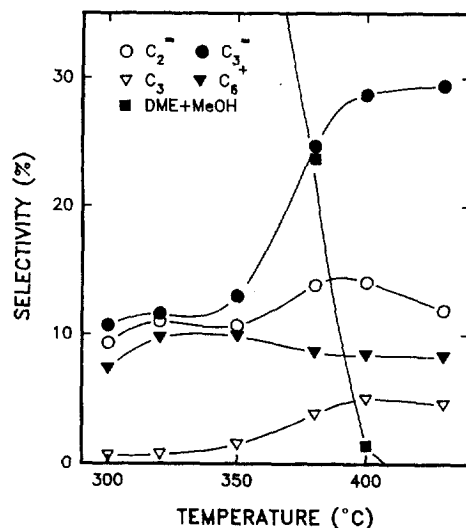


Fig. 5. Effect of temperature on methanol conversion to hydrocarbons over Ni/HZSM-5 catalyst.

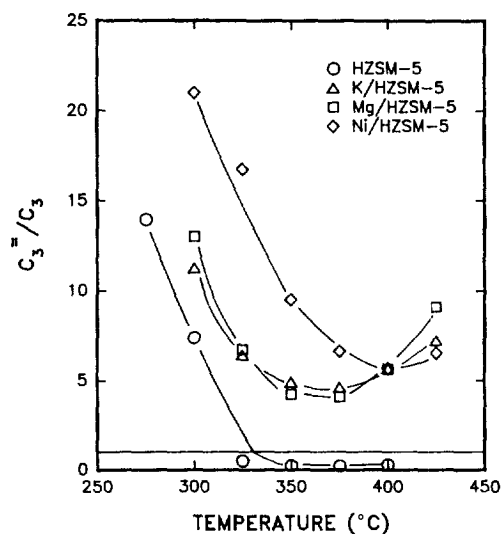


Fig. 6. Effect of temperature on the selectivity ratio of  $\text{C}_3^-$  to  $\text{C}_3$  from methanol conversion over various metal-impregnated HZSM-5 catalysts.

HZSM-5에 여러 가지 금속을 각각 함침시켜 변형된 촉매를 제조하고 메탄올 전환반응을 실시하여 그 중에서 대표적인 결과를 Fig. 3, 4 및 5에 나타내었다. 함침된 HZSM-5촉매의 경우 함침금속에 따라서 조금씩 다른 양상을 보이지만 전반적인 반응경향은 Ni/HZSM-5(Fig. 5)와 Co/HZSM-5의 경우를 제외하고 거의 유사하게 나타났다.

Fig. 2와 3을 비교하여 볼 때, 메탄올의 100% 전환이

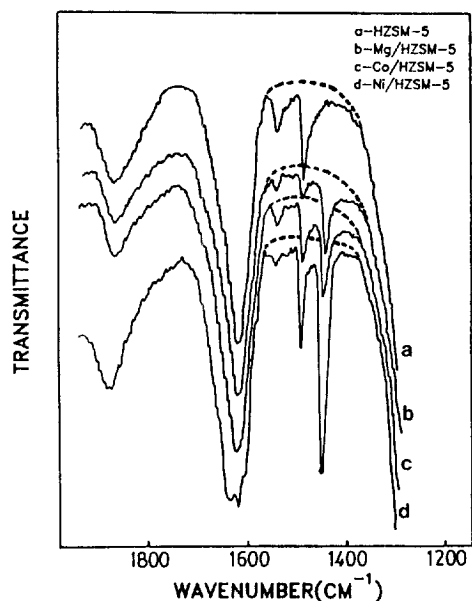


Fig. 7. Infrared spectra of pyridine chemisorbed on various metal-impregnated HZSM-5 catalysts.

일어나는 온도까지의 생성물 분포의 변화는 거의 없으며, 다만 금속함침에 의한 강산점 약화로 메탄올 100% 전환온도가 고온으로 이동하는 것을 알 수 있다. 그러나 반응온도가 고온으로 갈수록 HZSM-5 촉매와 금속함침 촉매에 있어  $C_3^-/C_3$ 의 비가 크게 변화하며  $C_6^-$ 의 생성이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, Fig. 6을 검토하면 HZSM-5 촉매의 경우 온도가 증가함에 따라 메탄올의 100% 전환을 고비로  $C_3^-/C_3$ 의 비가 급격하게 1보다 작아지는 반면, 금속함침촉매의 경우에는 메탄올의 100% 전환을 지나 반응온도가 고온으로 가면서  $C_3^-/C_3$ 의 비가 다시 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_4$  및  $C_5$  등의 파라핀의 경우에는 커다란 차이점이 나타나지 않았다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 금속이 함침되면  $C_3^-/C_3$ 의 비가 크게 증가하는 것으로 보아  $C_3^-$ 로부터  $C_3$ 가 생성되는 수소첨가반응이 크게 억제되며, 또한 반응온도가 고온으로 가면서  $C_3^-$ 에서 방향족으로 가는 반응이 억제되는 것을 알 수 있는데, 이것은 Fig. 8에서 보는 바와 같이 금속함침으로 인하여 강산점이 약화되기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

이상의 결과로부터 HZSM-5 촉매와 금속함침촉매에서의 메탄올 전환반응에 있어서 방향족의 생성에 직접적인 관련이 있는 저급올레핀은  $C_3^-$ 와  $C_4^-$ 로 볼 수 있는데, 특히  $C_3^-$ 는 HZSM-5 촉매상에서는 수소첨가반응에 의한  $C_3$  생성반응과 방향족의 생성반응에 경쟁적으로

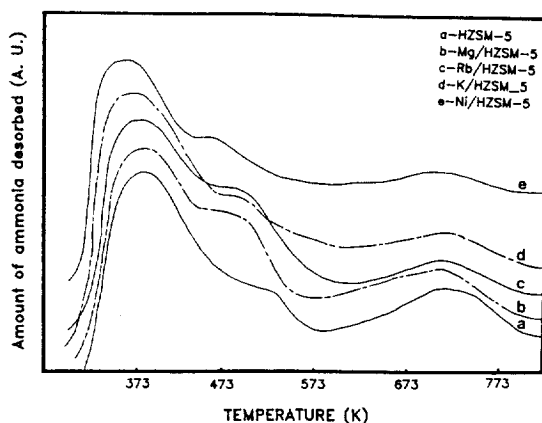


Fig. 8. Temperature programmed desorption profiles of  $NH_3$  from various metal-impregnated HZSM-5 catalysts.

참여하며,  $C_4^-$ 는 주로 400°C 이상의 고온에서 방향족의 생성반응에 참여하는 것으로 추정된다. 따라서 저급올레핀의 선택도를 제고하기 위해서는  $C_3^-$ 와  $C_4^-$ 가 방향족의 생성반응에 참여하는 것을 억제하며 동시에  $C_3^-$ 에서  $C_3$ 로 가는 수소첨가반응을 억제하는 것이 중요하다.

금속함침촉매의 경우에는 금속함침으로 강산점이 많이 약화되기 때문에 메탄올의 전환반응이 우선적으로 진행되고 방향족화반응이나  $C_3^-$ 에 대한 수소첨가반응은 상대적으로 억제될 것이다. 따라서 금속함침촉매상에서 저급올레핀의 선택도가 증가하고 방향족의 생성은 감소하는 것으로 판단된다. 이러한 효과는 반응온도가 상승함에 따라 더욱 커지는 것으로 관찰되었다.

이와 같이 함침된 HZSM-5의 경우 금속에 따라 어느 정도 차이는 있지만 HZSM-5의 경우와 비교하여 메탄올의 100% 전환상태에서 저급올레핀의 선택도는 증가하고, 방향족의 선택도는 감소하므로, 저급올레핀의 생성을 위해서는 금속함침에 의한 촉매변형이 유리한 효과를 나타내는 것을 알 수 있다.

Minchev 등[9]은 NiY에서 Ni이 수소의 환원분위기에 서 조차 이온상태로 존재함을 관찰하였고, Stencil 등[10] 및 Rhee 등[11]은 코발트이온의 존재형태가 촉매 표면에서는 소성에 의하여  $Co_3O_4$ 로 존재하다가 수소가 있는 환원분위기에서는  $CoO$ 의 형태로 전환되고, 구조에 존재하는 코발트는 수소분위기하의 450°C의 조건에서도 환원되지 않고  $Co^{2+}$ 의 형태로 존재함을 관찰하였다. 또 McIntosh와 Seddon[12]은 Mg, Zn 및 Ca로 함침된 ZSM-5의 경우 촉매표면에서 금속이온들은 산화물 형태로 얇은 산화막을 형성하는 것으로 보고하였는데, Table 1에서 함침된 촉매들의 표면적이 HZSM-5보다 작은 것

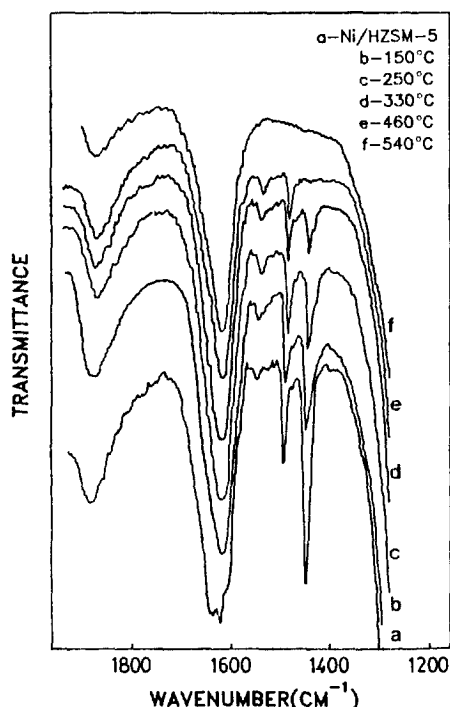


Fig. 9. Infrared spectra of pyridine chemisorbed on Ni/HZSM-5 catalyst at various temperatures.

을 볼 때 촉매표면에서 큰 결정의 산화물이 형성되어 기공막힘 현상이 발생한 것으로 추정된다.

또한 함침에 의하여 비활성화 정도가 저하되는 것을 관찰하였는데, Minchev 등[9]이 XPS 관찰에서 촉매구조 내의 니켈이온에는 coke가 흡착되지 않아 촉매반응이 진행되는 동안 니켈이온은 수소분자 등의 흡착점으로 작용하는 것으로 보았는데, 이것을 감안할 때 담지된 금속들은 unsaturated coke precursors의 coke형성을 억제하여 촉매의 수명을 어느 정도 증가시키는 것으로 이해된다. Okado 등[13]도 Mg, Ca, Sr 및 Ba 등의 알칼리 금속들을 HZSM-5촉매에 함침시킨 경우 coke의 침적량이 감소하고 촉매의 수명이 증가한다고 보고하였다.

Fig. 7의 IR 분석결과를 검토하면 함침에 의하여  $1550\text{ cm}^{-1}$  부근의 B산(PyH)를 나타내는 밴드가 HZSM-5경우보다 감소하면서 상대적으로  $1450\text{ cm}^{-1}$  부근의 L산(Py: Al)을 나타내는 밴드가 증가하는 것을 알 수 있는데, 이 B산과 L산의 밴드들이 함침된 금속에 따라 다르게 나타났다. 이것은 Fig. 8의 TPD 분석자료와 Fig. 3-6의 반응성 자료와도 잘 부합하는 결과이다. 즉 Fig. 8에서 B산점으로 추정되는  $460^\circ\text{C}$  근처의 피크에서  $\text{NH}_3$ 의 탈착량이 HZSM-5<Mg/HZSM-5<Rb/HZSM-5<K/HZSM-5<Ni/HZSM-5의 순서로 감소하였는데, 이것은 Fig. 8의

IR 분석결과에서 B산( $1550\text{ cm}^{-1}$ )의 양이 줄어들고 L산( $1450\text{ cm}^{-1}$ )의 양이 늘어나는 추세와 일치하며, 또한 Fig. 3-6의 반응성 자료에서 대체로 메탄올의 100% 전환온도가 증가하는 순서와 일치한다.

또한 B산과 L산에 흡착된 피리딘의 탈착특성을 조사하기 위하여 온도를 증가시키면서 관찰하였는데, Fig. 9의 Ni 함침촉매에 대한 결과에서 보는 바와 같이 L산에 흡착된 피리딘이 먼저 탈착하고, B산에 흡착된 피리딘이 나중에 탈착하게 된다. 이것을 TPD 분석자료인 Fig. 8과 비교하면  $460^\circ\text{C}$  근처에서 최고탈착을 보이는 피크가 B산점에 해당되는 것을 알 수 있다. 또한 비활성화된 촉매를 TPD 분석하여  $460^\circ\text{C}$  근처의 피크가 크게 감소한 것을 관찰할 수 있었으며, 이상의 결과로부터 HZSM-5촉매상에서의 메탄올 전환반응은 주로 강산점인 B산점에서 일어나는 것으로 결론을 지을 수 있다.

#### 4. 결 론

HZSM-5촉매를 합성하고 메탄올 전환반응에 적용하여 반응실험을 실시한 결과 촉매의 반응성은 기존의 연구결과와 잘 부합하는 것으로 관찰되었다. 반응물에 물이 첨가되면 저탄소수 올레핀의 선택도가 다소 증가하고, 비활성화 정도가 감소하면서 방향족의 생성이 다소 증가하였다. 여기서 저탄소수 올레핀이 증가하는 것은 HZSM-5의 수소성으로 인하여 물이 존재하면 active site (주로 B산점)의 활성이 저하되기 때문이며, 방향족이 증가하고 촉매의 비활성화 정도가 감소하는 것은 물이 기공 밖으로 나가려는 작용에 수반하여 생성된 방향족들이 더 빨리 기공밖으로 나가게 되어 나타나는 효과이다.

HZSM-5촉매상에 금속들이 함침된 경우 표면적은 감소하고, 저탄소수 올레핀의 선택도는 증가하는 한편, 방향족의 생성은 감소하고, 촉매의 비활성화 정도도 감소하였다. 이것은 금속이 촉매표면에서 주로 산화물형태의 큰 결정으로 존재하게 되어 기공들이 부분적으로 막히는 현상과 또한 일부 금속이온들이 촉매 내부로 침투하여 B산점의  $\text{H}^+$ 와 이온교환된 상태로 존재하게 되어 B산점이 감소하고 산점이 재분산되는 현상에 의하여 나타나는 결과이다.

TPD 분석자료와 반응성 자료를 검토하면 메탄올이 100% 전환되는 온도가  $\text{H}<\text{Mg}<\text{Ba}<\text{Rb}<\text{K}<\text{Co}<\text{Ni}$  순서로 높게 나타나는데, 이것은 TPD 분석자료에 나타난 강산점의 양이 감소하는 것과 같은 순서이며, 비활성화된 촉매의 경우에 B산점의 양이 감소하는 것으로 보아 HZSM-5촉매상에서의 메탄올 전환반응은 주로 B산점에서 일어남을 알 수 있었다. 또한 IR 분석 결과에서 함침된 촉매의 경우 B산점의 양이 어느정도 감소하고 상대

적으로 L산점의 양이 증가하는 현상은 촉매구조자체의 L산점의 증가보다는 함침된 금속에 의한 L산점의 증가(즉, 금속이온들이 electron acceptor로 작용)에서 비롯되는 것으로 추정된다.

종합적으로 보면 금속함침에 의하여 메탄올의 100% 전환상태에서 HZSM-5촉매의 비활성화 정도를 줄이면서 저탄소수 올레핀의 선택도를 크게 증가시킬 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단과 주식회사 유공의 연구비 지원으로 수행된 것이며, 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 포함합니다.

## 참고문헌

1. Liang, J., Li, H., Zhao, S., Guo, W., Wand, R. and Ying, M.: *Appl. Catal.*, **64**, 31(1990).
2. 김만희, 우명우, 이현구, 이화영 : 화학공학, **25**(5), 427(1987).
3. 우명우, 이현구 : 화학공학, **27**(5), 603(1989).
4. Anderson, J. R., Fogar, K., Mole, T., Rajadhaksha, R. A. and Sanders, J. V.: *J. Catal.*, **58**, 114(1979).
5. Chang, C. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 619(1980).
6. Oudejans, J. C., Van Den Dostekamp, P. F. and Bekkum, H. V.: *Appl. Catal.*, **3**, 109(1982).
7. Anderson, J. R., Mole, T. and Christov, V.: *J. Catal.*, **61**, 477(1980).
8. Ison, A. and Gorte, R. J.: *J. Catal.*, **89**, 150(1984).
9. Minchev, Ch., Kanazirev, V., Kosova, L., Penchev, V., Gunsser, W. and Schmidt, F.: in "Proceeding, 5th International Congress on Zeolites"(Rees, L. V. ed.), p. 355. Heyden, Philadelphia, 1980.
10. Stencel, J. M., Rao, V. U. S., Diehl, J. R., Rhee, K. H., Dhere, A. G. and Deangelis, R. J.: *J. Catal.*, **84**, 109(1983).
11. Rhee, K. H., Rao, V. U. S. and Stencel, J. M.: *Zeolites*, **3**, 337(1983).
12. McIntosh, R. J. and Seddon, D.: *Appl. Catal.*, **6**, 307(1983).
13. Okado, H., Shoji, H., Sano, T., Ikai, S., Hangimara, H. and Takaya, H.: *Appl. Catal.*, **41**, 121(1988).