

## Coke 침적에 의한 Mg-La/ZSM-5 촉매의 비활성화에 관한 연구

황종현 · 서은철 · 정석진<sup>†</sup>

경희대학교 화학공학과/산학협력기술연구원  
(1999년 9월 2일 접수, 2000년 10월 6일 채택)

## A Study on the Catalytic Deactivation of Mg-La/ZSM-5 by Coke Deposition

Jong-Hyun Hwang, Eun-Cheol Seo and Suk-Jin Choung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering/Industrial Liaison Research Institute, KyungHee University  
(Received 2 September 1999; accepted 6 October 2000)

### 요 약

본 연구에서는 MTO(methanol-to-olefin) 반응에 있어서 ZSM-5 촉매의 주요 활성점으로 여겨지는 강산점을 중심으로 코크 침적에 따른 활성변화 양상과 촉매 산도와의 상관관계를 조사하였다. 먼저 촉매의 비활성화 과정에 관한 속도식을 공간속도에 대한 활성감소의 실험자료를 이용하여 유도하였으며 이로부터 비활성화 속도상수를 도출하였다. 본 반응에서의 비활성화 차수는 1.5차에 접근함을 알 수 있었다. 또한 금속(Mg, La) 양이온이 HZSM-5에 이온교환될 경우 강산점인 Brönsted 산점의 양이 조절될 수 있음을 확인하였다. 강산점의 산량변화와 활성과의 상호관계는 프로필렌의 경우 선택도 및 수율이 강산점량의 증감에 따라 선형적으로 비례함을 볼 수 있었으나, 에텐의 경우 비례관계를 발견할 수 없었다. 탄소침적으로 인하여 비활성화된 촉매를 재생한 결과, 촉매활성이 확연히 회복됨을 알 수 있었으며 측정된 비활성화 속도상수는 비활성화 과정과 잘 연계됨을 관찰할 수 있었다. 또 재생반응을 반복할수록 그 재생효율은 점차적으로 감소하였다.

**Abstract** – Generally, strong acid sites were understood as the main active site for the methanol-to-olefin(MTO) reaction over the ZSM-5 catalyst. In this study, the correlation between the catalytic activity and the extent of deactivation by coke deposition was found to be quite proportional mainly due to the changes in the amount of the strong acid sites. The kinetic expression including the catalytic deactivation was able to be derived and the deactivation rate constants were estimated. From this kinetic study of catalytic deactivation in the MTO reaction, the value of the deactivation rate constant( $k_d'$ ) was  $0.195 \text{ hr}^{-1}$  at  $350^\circ\text{C}$ . From the results of  $\text{NH}_3$ -TPD measurement, it was found that the amount of strong acid sites were controllable by the ion-exchange of metal counterion. The selectivity and yield of propylene were found to be proportional to the amount of strong acid sites. Regeneration of the deactivated catalyst was carried out by burning off the deposited carbon using an air and the catalytic activity was recovered quite significantly. It was found that the estimated deactivation rate constants represent the degree of deactivation fairly well. The regeneration efficiency was gradually decreased by repeating regeneration.

Key words: Coke Deposition, MTO Process, Deactivation Kinetics, Regeneration, ZSM-5

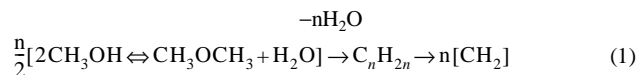
### 1. 서 론

Micropore 구조를 가지는 ZSM-5 촉매는 주요한 상업용 촉매로서, 다양한 화학공업 공정에 응용되고 있다. 특히, 메탄올을 석유화학공업의 원료로서 용도가 다양하고, 부가가치성 높은 저급 올레핀으로 전환시키고자 하는 MTO(methanol-to-olefin)반응에 ZSM-5 촉매의 활용가능성에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다[1-5].

그러나, MTO반응은 반응메커니즘과 촉매반응 자체에 있어서 2가지의 문제점을 안고 있다.

첫 번째는, 아래 식 (1)에서처럼 반응이 올레핀 생성에서 멈추지 않고 알킬화 및 고리화 등의 추가의 부반응을 통하여 파라핀과 방향족을 생

성하는 문제점이 있다[6, 7].



이러한 문제점의 해결방안으로서 Chang은 저급 올레핀의 선택도를 증가시키기 위한 몇 가지의 방안을 제시하였다[8-11]. 긴 사슬의 화합물 및 방향족 화합물들을 거를 수 있는 미세기공을 가진 형상선택성 촉매를 사용하며, 리사이클을 통해 부분전화를 유도하고, 반응물의 분압을 낮추거나, 촉매의 산성도를 변화시켜 낮은 Brönsted 산도를 유지하게 하는 것 등이다.

두 번째 문제점은 촉매 표면에 형성되는 탄소의 잔류물을 의미하는 “코크”침적으로 인해 발생하는 촉매 비활성화이다. 촉매반응에서 무시할 수 없는 문제점 중의 하나는 반응이 촉매상에서 일어날 경우 생기는

<sup>†</sup>E-mail: sjchoung@nms.kyunghee.ac.kr

촉매활성의 상실이다. Butt와 Petersen[12]은 촉매의 비활성화에 대한 규명과 모델설정을 위해 여러 가지의 반응 메커니즘을 제시하고 있다. 이는 촉매 반응기 설계에 있어서 촉매의 쇠퇴에 대한 명확한 구명이 절대적으로 필요하기 때문이다. 촉매반응에서 촉매 비활성화의 주원인으로 작용하는 소결, 코크스화, 피독 중 MTO 반응에서는 탄소침적에 의한 코크스현상으로 인해 촉매활성 저하가 가장 심각하게 발생하는 것으로 알려져 있다[13-15].

촉매표면에 흡착되는 코크의 양이 과다하면 촉매표면적이 감소하고, 그로 인해 활성성분이 소실되며, 심지어 세공이 막혀 버리기도 한다. ZSM-5 촉매상에서 MTO반응의 코크 침적 효과에 관한 보고는 다수 존재하나[16, 17], 비활성화 과정의 주요인자인 온도 및 공간속도에 따른 활성상실을 모사하는 비활성화 속도식의 제안과 그 주요 파라미터의 결정을 시도한 예는 드문 것으로 보인다.

따라서, 본 연구에서는 첫째, MTO 반응에서 저급 올레핀(에텐, 프로필렌)을 목표 생성물로 하여 ZSM-5 촉매의 주요 활성점으로 여겨지는 강산점의 산량 변화에 따른 활성저동을 코크 침적량과 함께 그 상호관계를 비교하여 보고, 둘째, 코크 침적에 따른 촉매 비활성 거동양상을 관찰하여 촉매 비활성화에 관한 속도식의 제시와 주요 파라미터들을 결정하고자 하며, 셋째, 비활성화된 촉매의 재생 가능성과 재생반응의 반응효율을 고찰해 보고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매제조

사용된 ZSM-5는 H형의 ZSM-5(Degussa사 제품)로 Si/Al비는 28, 40, 180이었으며, 이온교환시 사용된 시약은  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich chemical)와  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei chemical)이었다. M/ZSM-5(M=Mg, La)의 공이온교환 ZSM-5는 Iwamoto 등[18-21]이 제안한 이온교환 절차에 의거하여 금속염 수용액을 만들어 앞서 제조된 H-ZSM-5에 담구어 60 시간 동안 상온에서 강력하게 교반하여 금속이온을 교환시켰으며, 교반이 끝난 후 pH=7.5가 될 때까지 암모니아수로 적정하여 금속이온이 완전하게 교환되도록 하였다. 또, 이를 증류수로 1시간씩 3회 세척한 후 건조, 소성하여 금속이온 교환된 ZSM-5를 얻었다. 공이온교환을 위해서는 금속수용액에서 교반을 반복하는 과정을 수행하였다. 제조된 촉매의 물리적 특성 중 질소흡착법(Micromeritics ASAP2000)을 통해서 알아본 세공부피, 세공직경, BET 표면적은 XRD(Rigaku D/max-A X-ray Diffractometer with  $\text{CuK}\alpha$  radiation)를 통해서 알아본 결정구조 결과와 더불어 이온교환을 통해 제조된 촉매의 경우 특징적인 물리적 구조변화는 없었다는 것을 알 수 있었다. 또한 ICP(ICP-2070, Baird)와 EDX(LEICA, JSE-840A)로 분석한 Mg-La/ZSM-5 촉매의 각 성분 무게 백분율은 Al(1.3), Si(38.2), O(60.3), Mg(0.07), La(0.03)이다.

### 2-2. 반응실험

제조, 합성된 촉매들의 활성 측정을 위하여 Fig. 1과 같은 micro catalytic reactor system을 자체 제작하여 사용하였다. 질소를 운반기체로 사용하였으며, 반응장치로 유입되는 질소는 수분트랩 및 산소트랩을 통과시켜 운반기체 내의 수분과 산소를 제거하였고, 이후 반응물을 실어가게 하였으며, 공기로 재생실험을 실시할 때는 수분트랩만 통과시켰으며, 400 °C와 공기유량 30 ml/min의 조건 하에서 2시간 동안 반응을 수행하였다.

또한, 장치 내에서 반응물과 생성물의 응축이 예상되는 부분은 열선을 감아 110 °C 이상을 유지시켰다. 메탄올의 주입은 syringe pump(Sage Instrument, Model 341B)를 사용하여 순도 99.9% 메탄올이 시간당 일정량이 들어갈 수 있도록 하였으며, 이때 메탄올의 분압은 0.8 atm을 유지하였다.

반응기는 10 mm-id의 고정층 반응기를 사용하였고, 온도 조절기를

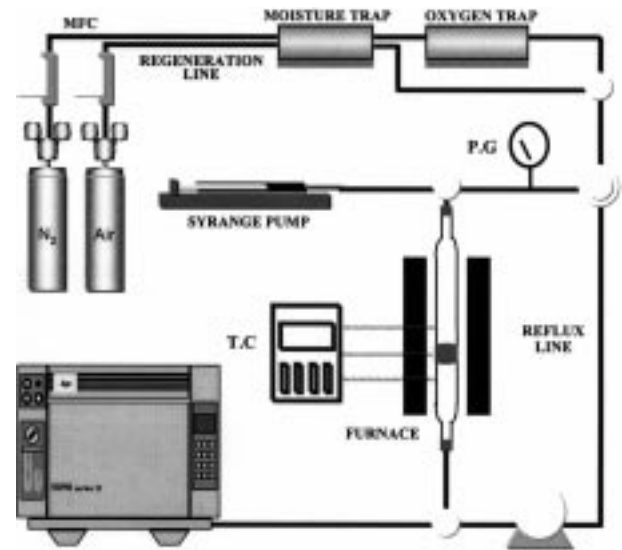


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

부착하여  $\pm 3$  °C 이내로 반응온도를 조절하였으며, 재질은 석영으로써 반응물의 흡착을 방지하였다. 반응기를 통과한 생성물은 분석을 위하여 1 cc의 일정량이 기체크로마토그래프로 도입되었다. 분석에 사용된 기체 크로마토그래프는 HP사의 5890 Series II이며, FID detector와 HP-1 column을 사용하였다.

촉매의 특성화로서, 산특성을 알아보기 위해  $\text{NH}_3$ -TPD 실험을 실시하였으며, 촉매에 침적된 코크의 양을 분석하기 위하여 공기분위기에서 승온속도 10 °C/min으로 20-700 °C의 온도범위에서 TGA(Perkin Elmer) 측정을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Coke 침적에 의한 Mg-La/ZSM5 촉매의 비활성화 과정에 관한 속도론적 고찰

촉매 비활성화에 관한 속도론적 고찰을 위하여 비분리형 속도식:  $r'_A = r'_A(\text{past history, present conditions})$ 을 기본 해석방법으로 채택하였다.

일반적으로, 시간 t에서의 촉매활성도 a(t)는 새로운 촉매에 의한 반응속도에 대한 시간 t동안 사용된 촉매에서의 반응속도의 비로서 정의된다[22].

$$a(t) = \frac{-r'_A(t)}{-r'_A(t=0)} \quad (2)$$

시간 t동안 사용한 촉매에 의한 반응물 A의 소실속도는

$$-r'_A = a(t)k(T)fn(C_A, C_B, \dots, C_P) \quad (3)$$

여기서, a(t)는 촉매활성도를, k(T)는 반응속도상수를,  $C_i$ 는 반응물 또는 생성물의 기상농도를 나타낸다. 또한, 촉매의 쇠퇴속도  $r'_d$ 의 속도식은 아래와 같다.

$$r'_d = -\frac{da}{dt} = p[a(t)]k_d(T)h(C_A, C_B, \dots, C_P) \quad (4)$$

여기서,  $k_d$ 는 쇠퇴속도상수이고, h( $C_i$ )는 반응성분의 농도에 대한  $r'_d$ 의 함수관계이다.

MTO 반응은 널리 알려진대로, 수십종의 다양한 생성물이 반응을 거쳐 발생한다. 본 연구에서는 이를 단순화시킨 속도식으로, 이미 학계에 보고된 일괄연속반응식을 가정하여 촉매 비활성화 model을 제시하고자

시도하였다.

Coke을 형성하는 반응기구는 아래와 같다.



A: oxygenates

B: light olefins(primary product)

C: paraffins & aromatics(secondary product)

위에서 제안된 반응기구를 기초로 하여 Butt[23]에 의해 제시된 불균일촉매상의 비분리형 속도식은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} r_a &= -k_o \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\} a(t) f(X_A) \\ &= -ka(t) f(X_A) \end{aligned} \quad (6)$$

식 (2)와 (3)을 기초로하여 Petersen[24]에 의해 제시된 촉매비활성화 model은 아래와 같다.

$$-\frac{da}{dt} = k_{do} \exp\left\{-\frac{E_D}{RT}\right\} g(X_A) a^n \quad (7)$$

또한, 균일한 전환율을 유지시키고, 또한 온도를 일정하게 한다면, 식 (7)은 아래의 식으로 표현된다.

$$-\frac{da}{dt} = k_{do} \exp\left\{-\frac{E_D}{RT}\right\} a^n = k'_d a^n \quad (8)$$

여기서,  $E_A$ 는 1차반응의 활성화에너지이고,  $E_D$ 는 비활성화 반응에 있어서의 반응활성화 에너지이고,  $f(X_A)$ 는 전환율로 표현된 반응속도에 기여하는 농도함수이고,  $g(X_A)$ 는 전환율로 표현되는 비활성화 반응을 유도하는 농도함수이고,  $k'_d$ 는 비활성화 속도 상수이며,  $n$ 은 비활성화 차수이다.

Fig. 2에 나타나 있는 MTO반응에 대하여 공간속도를 변화시키면서 얻은 메탄올 전환율에 대한 실험적 결과에서 전환율 50%가 되는 부분을 기준으로 일정 전환율(50%)하의 공간속도별 반응시간 자료를 얻었다. 동일한 방법으로, 반응온도를 300 °C부터 25 °C간격으로 변화시키며 실험을 수행하여 공간속도와 반응시간의 실험자료를 얻었고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

촉매층 통과시 촉매활성은 일정하고, 정상상태 운전을 가정할 때, 사용된 관형반응기의 플러그흐름 설계방정식의 적분형은 식 (9)가 된다.

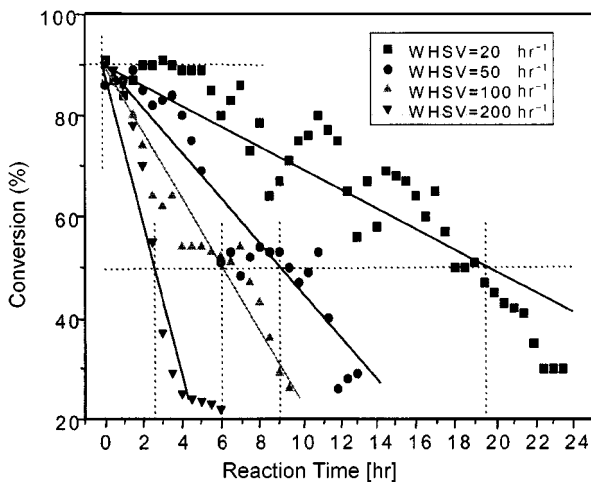


Fig. 2. Effect of space velocity on methanol conversion.

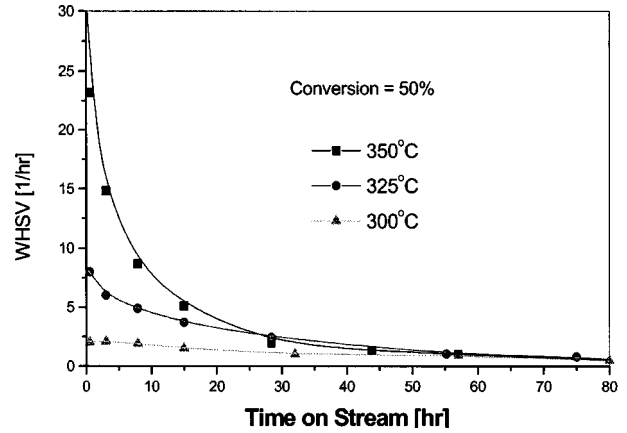


Fig. 3. Experimental data of space velocity as a function of reaction time.

$$\frac{W_{cat}}{F_{Ao}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_a)} \quad (9)$$

속도식을 정의한 식 (6)을 위에 대입하면, 아래 식이 된다.

$$\frac{W_{cat}}{F_{Ao}} = \frac{1}{ka} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{f(X_A)} \quad (10)$$

위 식에서 실험적 용어인 공간속도변수로 치환하고, 식을 정리하면, 아래와 같이 요약될 수 있다.

$$WHSV = \frac{ka}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{f(X_A)}} \quad (11)$$

또한 일정 전환율을 유지시키면, 전환율로 표현된 항은 상수가 되며,  $I = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{f(X_A)}$ 로 치환시키면 아래 식이 된다.

$$WHSV = \frac{ka}{I} \quad (12)$$

식 (8)을 적분하여 일반화시킨 식은 아래와 같다.

$$a = [1 + (n-1)k'_d t]^{1/(1-n)} \quad (13)$$

식 (12)에 식 (13)을 치환하면, 아래와 같다.

$$WHSV = \left(\frac{k}{I}\right) [1 + (n-1)k'_d t]^{1/(1-n)} \quad (14)$$

차수  $n$ 을 결정하기 위해 비선형 차수예측법[25]에 의거 적절한 차수 값을 대입하여 그 오차율을 상호 비교하였으며 비활성화 차수 “ $n$ ”값에 대한 오차율을 Table 1에 나타내었다. 저온(275, 300 °C)에서는  $n$ 이 1.5와 2일 때 오차율이 적었으며 고온(325, 350 °C)에서는  $n$ 이 2차보다는 1.5차일 때 실험자료와 잘 부합되었다. 따라서  $n=1.5$ 를 최적의 비활성화 차수로 결정하였다. 이러한 과정을 통해 결정된 반응속도식은 식 (15)

Table 1. Comparison of different deactivation models

Temp. (°C)	Standard error(1/h) order of deactivation		
	$n=1$	$n=1.5$	$n=2$
275	0.094	0.057	0.056
300	0.115	0.097	0.094
325	0.177	0.081	0.284
350	0.411	0.352	0.765

Table 2. Parameters in Eq. (15)

Temp (°C)	k/I	k	k' <sub>d</sub>
275	0.46	0.32	0.004
300	2.08	1.37	0.019
325	8.34	5.75	0.070
350	30.85	23	0.232

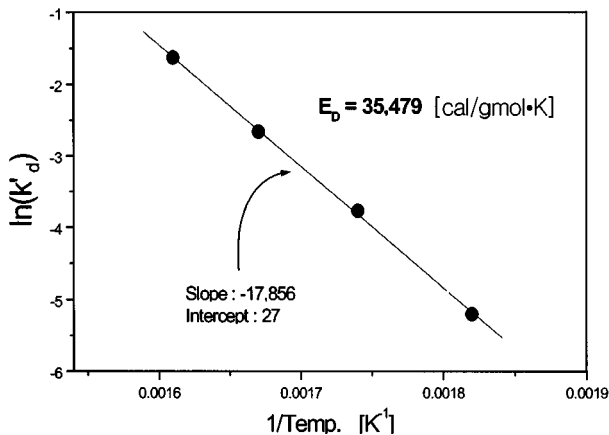


Fig. 4. Arrhenius relationship for deactivation rate constant.

와 같다.

$$\text{WHSV} = \left(\frac{k}{I}\right) [1 + 0.5k'_d t]^{-2} \quad \text{for } n = 1.5 \quad (15)$$

식 (15)를 이용하여 비활성화 속도에 관계된 파라미터들을 구하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 Table 2에 나타낸 자료를 바탕으로, Arrhenius식을 이용하여 촉매의 비활성화 반응의 활성화에너지 값을 계산하여 Fig. 4에 나타내었고, 최종 계산값은 아래에 나타내었다.

$$k'_d = 1.96 \times 10^{11} \times \exp\left\{\frac{-35,479}{RT}\right\} \text{hr}^{-1} \quad (16)$$

메탄올로부터 올레핀을 생성시키는 MTO 반응에서 ZSM-5 촉매를 사용하였을 경우, 비활성화 반응의 활성화 에너지 값은 34,949 cal/gmol · K인 것으로 보고되고 있다[25]. 이것은 본 연구에서 Mg-La/ZSM-5 촉매를 사용하여 얻어진 비활성화 반응의 활성화 에너지 값(35,479 cal/gmol · K)과 유사한 값을 알 수 있다.

### 3-2. Coke 침적에 의한 표면 산특성의 변화와 금속 이온교환된 ZSM-5 촉매상에서 MTO활성과의 상관관계

Fig. 5는 각 촉매들의 NH<sub>3</sub>-TPD 결과를 나타낸 것으로서, HZSM-5 촉매의 경우 170 °C, 260 °C 및 470 °C 부근에서 세 가지 피크를 보이고 있다. 여기서 170 °C 및 260 °C에서의 피크는 각각 약산점 및 중간세기의 산점을 나타낸다고 볼 수 있으며, 470 °C에서의 피크는 MTO 반응의 주요 활성점으로 작용하는 강산점으로 볼 수 있다. 먼저 260 °C 부근의 중간 산점의 경우 금속 양이온이 교환됨에 따라 점차 소멸되는 것을 볼 수 있는데, 이로부터 금속 이온이 이온교환될 경우 우선적으

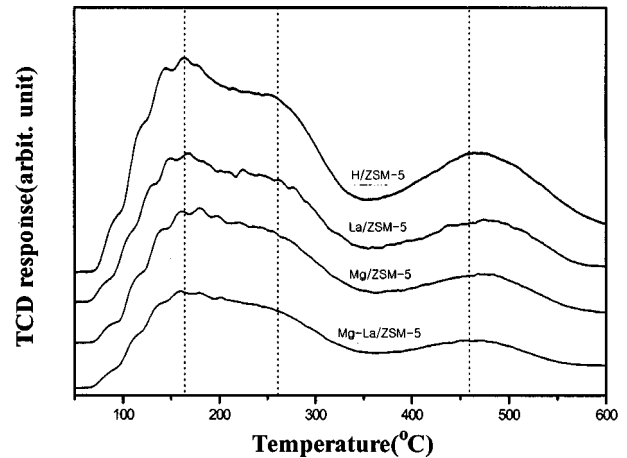
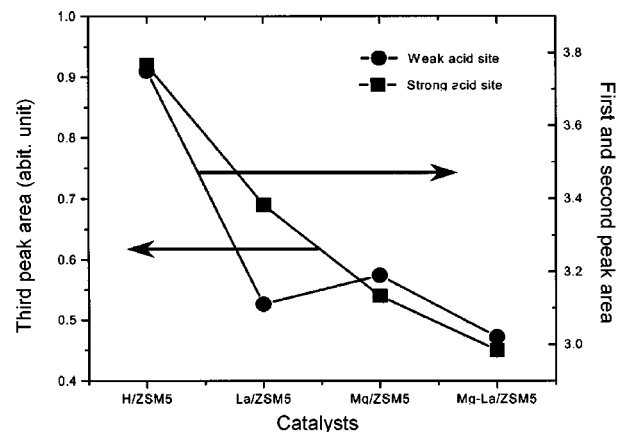
Fig. 5. NH<sub>3</sub> TPD results for M-ZSM-5 (M=Mg, La, heating rate: 10 °C/min).

Fig. 6. Comparison of weak and strong acid site concentration on metal ion-exchanged ZSM-5.

로 중간 산점이 차지하는 H<sup>+</sup> 이온이 교환됨을 알 수 있다.

또한, 강산점 및 약산점의 변화가 금속이온의 교환에 따라 관찰되었으며, 이를 정량화하여 Fig. 6에 나타내었다. 약산점의 경우 일정한 양상을 볼 수 없었으나 강산점의 경우 La, Mg 및 Mg-La이 이온교환될수록 거의 선형으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이로부터 금속 양이온이 HZSM-5에 이온교환될 경우 MTO 반응의 주요 활성점으로 작용하는 강산점인 Brønsted 산점[11]의 양이 조절될 수 있음을 알 수 있다.

본 실험의 MTO 반응에서는 올레핀에 대한 선택도가 54% 정도이고, 나머지는 메탄을 포함한 파라핀이 주요 생성물이었다. 또한 생성되는 올레핀 중 대부분이 목표 생성물인 에텐과 프로필렌이었으며, 부텐과 C<sub>5</sub> 이상의 올레핀에 대한 선택도는 대단히 작은 것으로 나타났다. 400 °C에서의 생성물 선택도를 Table 3에 나타내었다.

NH<sub>3</sub>-TPD 결과를 이용하여 에텐 및 프로필렌의 400 °C에서의 선택도를 Fig. 7에 나타내었다. 프로필렌의 경우 선택도 및 수율이 강산점량의 증가에 따라 거의 선형으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 보다 높은 프로필렌을 얻기 위해서는 Mg과 La를 공이온교환시켜 강산점

Table 3. Product selectivity in the MTO reaction (reaction time: 6 hr, reaction temp.: 400 °C, WHSV: 100 hr<sup>-1</sup>)

Catalyst	Selectivity(%)										
	Methanol	Dimethylether	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> =	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> =	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> =	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> =	C <sub>5</sub> +
Mg-La/ZSM-5	7.2	3.8	12.2	16.8	3.9	32.7	5.3	2.6	2.1	1.9	11.5

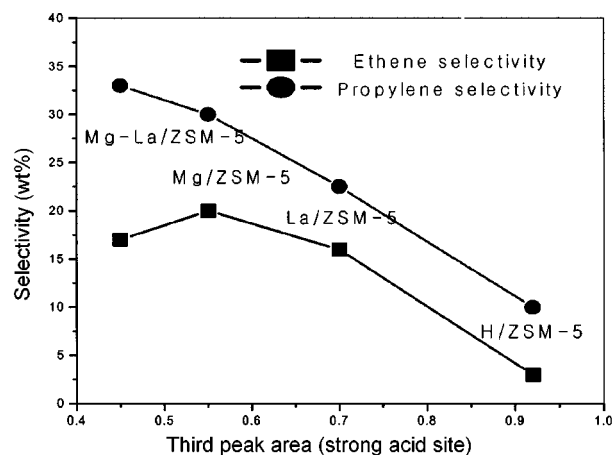


Fig. 7. Selectivity to ethene and propylene as a function of strong acid site (reaction time: 6 hr, reaction temp.: 400 °C, WHSV: 100 hr<sup>-1</sup>).

의 양을 최적의 상태로 조절해야 함을 나타내는 결과이다. 한편, 에텐의 경우에는 Mg-La/ZSM-5 촉매의 경우 Mg/ZSM-5 촉매보다 오히려 그 선택도가 감소하는 것을 볼 수 있어 일정한 경향을 얻을 수 없는데, 이는 hydrocarbon cracking 반응중 C<sub>5</sub> 이상의 올레핀들이 열적 크래킹 반응을 일으킬 때, 주요 생성물이 에텐이라는 연구 보고서[26]에서 알 수 있듯이 에텐의 경우, 강산점의 변화와 더불어 hydrocarbon의 cracking 효과가 동시에 고려되어야 할 것으로 사료된다.

금속이온교환된 촉매상의 반응후 코크침적량을 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과, 코크침적량은 H>La>Mg>Mg-La 순이었다. 이것은 ZSM-5 촉매상에서 코크의 침적은 강산점에 우선적으로 침적한다는 결과[27]와 일치하는 것으로써, 금속(Mg, La) 공이온을 통하여 강산점인 Brønsted 산점을 줄임으로서 코크의 침적량을 최소화시킬 수 있음을 나타내고 있다. 최소의 침적량을 나타내는 Mg-La/ZSM5의 경우 전체 촉매 무게 100에 대해 3 wt%의 무게감소가 있었고, 최대의 침적량을 나타내는 H/ZSM5의 경우 7 wt%의 무게감소가 있었다. 또한 코크 침적으로 인한 촉매 구조적 변화가 관찰되었다. 반응전의 금속이온 교환된 Mg-La/ZSM5 촉매는 그 결정성이 아주 뛰어난 얇은 판상 구조를 가지고 있

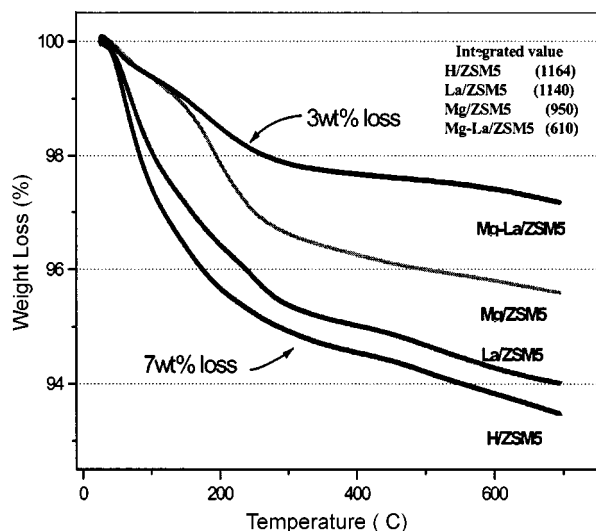


Fig. 8. Thermogravimetric curves for the ion-exchange of various metal over ZSM5 (the MTO reaction; reaction time: 6 hr, reaction temp.: 400 °C, WHSV: 100 hr<sup>-1</sup>, TGA; heating rate: 10 °C/min, in an air atmosphere).

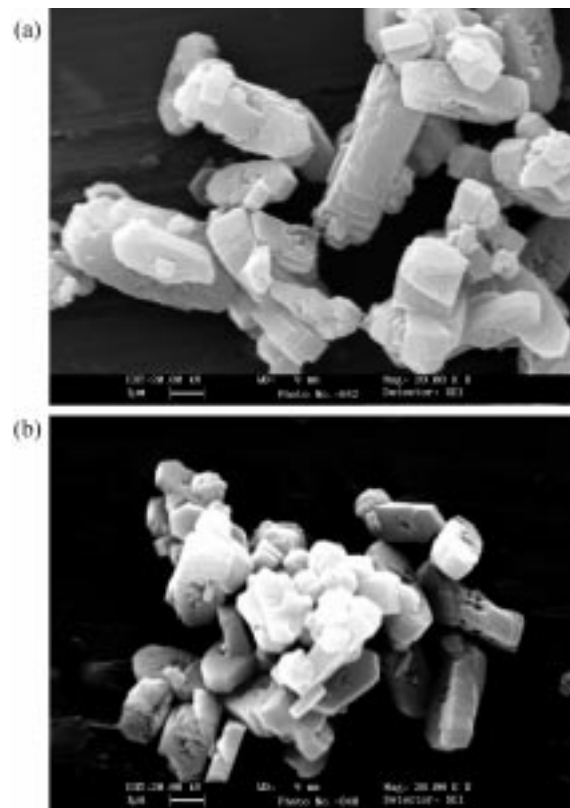


Fig. 9. SEM photography of Mg-La/ZSM5 (a) before reaction (b) after reaction.

으며, 그 결과는 Fig. 9(a)의 SEM사진에 잘 나타나고 있다. 그러나 코크의 침적이 일어난 후, 다시말해 반응 후에는 부분적인 판상구조의 변화뿐만 아니라 입자크기의 감소와 함께 뭉침현상을 관찰할 수 있는데 Fig. 9(b)에 그 결과를 나타내었다.

각 촉매에 대한 활성결과와 코크침적량과의 상관관계를 비교했는데, 각각이 서로 반비례하는, 즉 코크침적이 심한 H/ZSM5 촉매로부터 침적이 덜한 Mg-La/ZSM5 촉매까지의 활성은 거의 1차원적으로 증가하는 결과를 나타내었다(Fig. 10). 즉, 금속이온교환을 통하여 코크의 침적

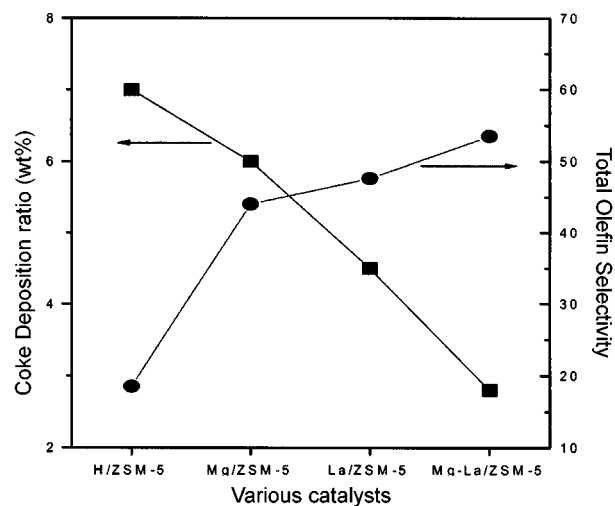


Fig. 10. Comparison of coke deposition ratio and selectivity to olefin on metal ion-exchanged ZSM-5 (reaction time: 6 hr, reaction temp.: 400 °C, WHSV: 100 hr<sup>-1</sup>).

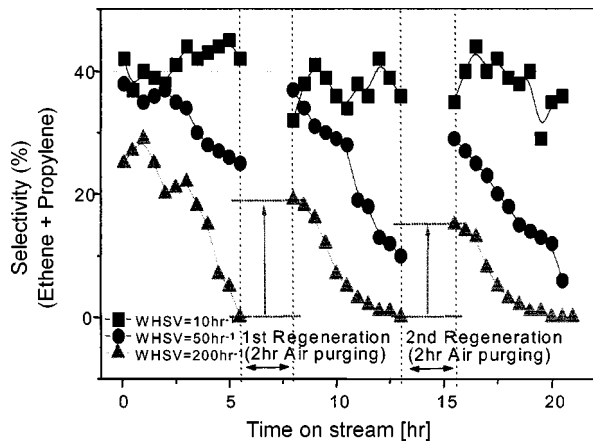


Fig. 11. Effect of air purging on regeneration at various WHSV (regeneration using an air; reaction time: 2 hr, reaction temp.: 400 °C, flow rate: 30 ml/min).

량을 줄임으로써 활성이 증대됨을 나타내고 있다.

### 3-3. Coke 침적된 촉매의 재생에 관한 고찰

다양한 공간속도 조건에서 비활성화된 촉매를 400 °C 하에서 2시간 동안, 30 ml/min의 공기를 주입하여 침적된 탄소를 연소시키는 방법으로 재생실험을 한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 재생반응을 통해 촉매 활성은 확연히 회복되며, 그 정도는 공간속도 증가와 함께 증대된다. WHSV 200 hr<sup>-1</sup>, 반응온도 400 °C하의 저급올레핀(에텐+프로필렌)의 선택도 부분에 있어서, 전 단계 반응의 최후의 활성과 비교해 볼 때, 첫 번째 재생실험을 통해 19%의 증가를, 두 번째 재생실험을 통해 15%의 활성증가를 보였다. 또한 재생 전후의 비활성화 양상은 유사하였으며, 반응초기에는 완만한 활성저하를 일으키다가 시간이 지남에 따라 급격한 활성저하와 더불어 활성상실이 발생하였다. 이것은 코크가 반응초기에는 ZSM-5 촉매의 채널 내부에 우선적으로 침적되며, 시간이 지남에 따라 촉매외부에 침적이 되고[28], 침적된 코크들의 상호작용으로 인한 뭉침현상으로 세공이 막히게 되어 급격한 활성저하와 함께 활성상실을 유발시킨 결과이다. 다만, 공간속도가 매우 작은 경우(WHSV=10 hr<sup>-1</sup>)

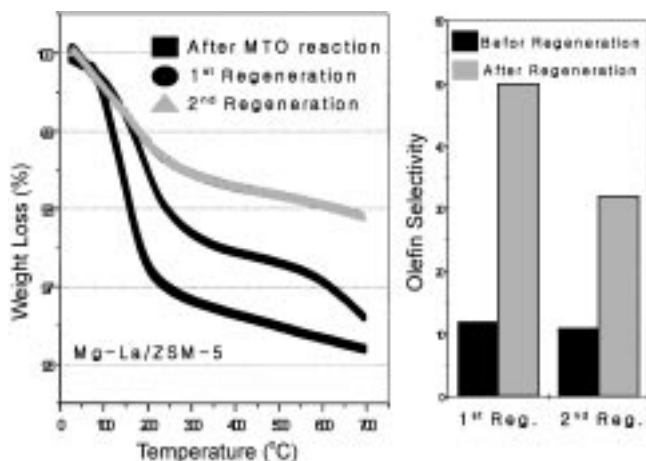


Fig. 12. Comparison of deposited coke content measured by TGA and selectivity to olefin by regeneration(the MTO reaction; reaction time: 6 hr, reaction temp.: 500 °C, WHSV: 100 hr<sup>-1</sup>, regeneration using an air; reaction time: 2 hr, reaction temp.: 400 °C, flow rate: 30 ml/min, TGA; heating rate: 10 °C/min, in an air atmosphere).

Table 4. Relative parameters as a function of WHSV at 400 °C

WHSV(hr <sup>-1</sup> )	General reaction		1st regeneration		2nd regeneration	
	k/I	k' <sub>d</sub>	k/I	k' <sub>d</sub>	k/I	k' <sub>d</sub>
10	75.87	0.445	82.85	0.476	84.35	0.483
50	92.35	0.091	106.38	0.116	161.58	0.202
100	140.31	0.047	179.43	0.086	205.59	0.110

에는 동일한 반응시간 하에서 세공의 막힘현상이 발생되지 않아서 완전한 활성상실은 관찰되지 않았다.

촉매재생실험을 통해 제거되는 코크의 양을 나타낸 TGA결과 및 활성과 연계된 재생효율을 Fig. 12에 나타내었다. 급격한 비활성화가 일어나는 온도 범위인 500 °C의 조건에서의 MTO 반응 후, 위와 동일한 조건으로 재생실험을 실시한 결과, 재생반응효과는 거의 비슷한 양상으로 나타났다. 첫 번째 재생실험을 통해 제거되는 코크량은 0.5 wt%이고, 올레핀 선택도는 38% 증가한다. 그리고 두 번째 재생실험을 통해서 1.5 wt%의 코크가 제거되고, 올레핀 선택도는 21%가 증가한다. 일반적으로 MTO 반응에서 ZSM-5 촉매상에 침적되는 코크의 종류는 alkane, alkene, polyalkene 그리고 aromatic 등의 네 가지로 구분되고 있으며, 이 중 polyalkene 및 aromatic 코크들은 600 °C 이상의 고온에서만 일부 산화되는 것으로 알려져 있다[29]. 따라서 재생이 반복됨에 따라 제거되지 않는 polyalkene 및 aromatic 코크들로 인하여 재생효율이 감소되었으며, 본 실험에서는 첫 번째 재생실험이 두 번째 보다 1.8배의 높은 재생효율을 나타내었다.

또한 식 (14)와 메탄올 전환율의 실험자료로부터 얻어진 1, 2차 재생실험에 대한 상대적 비활성화 속도상수, k'<sub>d</sub> 값을 Table 4에 나타내었다. 재생이 반복됨에 따라 전환율의 감소로 인하여 비활성화 속도상수(k'<sub>d</sub>) 값이 점차 증가되는 것을 알 수 있으며, 공간속도의 증가에 따라 감소하였다. 이것은 촉매재생이 반복됨에 따라서 제거되지 않는 코크의 축적으로 인하여 재생효율이 감소되는 TGA결과와 일치하는 것이며 공간속도가 증가될수록 재생효율은 더 급격히 감소됨을 알 수 있다.

## 4. 결 론

금속 이온교환된 ZSM-5 촉매상에서 MTO 반응의 활성과 코크침적에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 촉매의 비활성화에 관한 속도식을 공간속도에 대한 반응시간의 실험자료를 이용하여 유도하였으며, 이로부터 비활성화 속도상수를 산출할 수 있었다. 그 결과 값은 각각 0.004 hr<sup>-1</sup>(275 °C), 0.019 hr<sup>-1</sup>(300 °C), 0.070 hr<sup>-1</sup>(325 °C), 0.232 hr<sup>-1</sup>(350 °C)이었으며, 이는 반응온도의 증가에 따라 비활성화 상수가 지수적으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 Mg-La/ZSM5 촉매를 사용하였을 경우의 비활성화 반응의 활성화 에너지 값은 35,479 cal/gmol · K이다.

(2) 금속이온교환을 통해 얻은 M/ZSM-5(M=Mg, La) 촉매의 강산점량의 변화는 MTO 반응활성과 밀접한 관계를 가짐을 확인하였고, 특히 프로필렌의 경우 선택도 및 수율이 강산점량의 증가에 따라 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 금속 이온교환된 촉매상의 반응후 코크침적량은 H>La>Mg>Mg-La 순이었으며, 이것은 금속(Mg, La) 공이온을 통하여 강산점인 Brönsted 산점을 줄임으로써 코크의 침적량을 최소화시킬 수 있음을 나타내고 있다. 또한 각 촉매에 대한 활성결과는 코크침적량이 심한 H/ZSM5 촉매로부터 침적이 덜한 Mg-La/ZSM5 촉매까지 거의 선형적으로 증가하였다.

(3) 재생반응을 통해 촉매활성은 확연히 회복되는데, 반응온도 400 °C하의 저급올레핀(에텐+프로필렌) 선택도 부분에 있어서 첫 번째 재생실험

험 후 19%의 증가를, 두 번째 재생실험 후 15%의 활성증가를 보였다. 재생 전후의 비활성화 양상은 유사하였으며 반응초기에는 완만한 활성저하를 일으키다가 반응이 진행됨에 따라서 급격한 활성저하 현상과 더불어 활성상실이 발행하였다. 또한 재생실험과 비활성화에 대한 속도론적 고찰을 통하여, 재생반응을 통한 촉매활성은 공간속도의 증가와 촉매의 비활성화 정도가 클수록 증대되지만, 재생의 빈도가 늘수록 코크집적량과 재생효율은 감소된다는 결과를 얻었다.

## 감 사

본 연구는 에너지자원기술개발지원센터의 연구비 지원(1997 C-CD02-P-02)으로 이루어졌습니다.

## 참고문헌

- Hattori, H.: *Chem. Rev.*, **95**, 537(1995).
- Chen, N. Y. and Reagan, W. J.: *J. Catal.*, **59**, 123(1979).
- Ono, Y., Imai, E. and Mori, T.: *Z. Phys. Chem., N. F.*, **115**, 99(1979).
- Ono, Y. and Mori, T.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2209(1981).
- Chang, C. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 619(1980).
- Chang, C. D.: *Chem. Tech.*, **17**, 624(1987).
- Chang, C. D.: "Hydrocarbons from Methanol," Dekker, New York(1983).
- Chang, C. D.: *J. Catal.*, **86**, 289(1984).
- Cynthia, T. W.: *J. Catal.*, **86**, 297(1984).
- Choung, S. J.: *Appl. Catal.*, **64**, 173(1990).
- Topsoe, N. Y., Pedersen, K. and Derouane, E. G.: *J. Catal.*, **70**, 41(1981).
- Butt, J. B. and Petersen, E. E.: "Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts," Academic Press, New York(1988).
- Groten, W. A., Woiciechowski, B. W. and Hunter, B. K.: *J. Catal.*, **125**, 311(1990).
- Magnoux, P., Guisnet, M., Mignard, S. and Cartraud, P.: *J. Catal.*, **106**, 235(1987).
- Yoon, K. H., Park, S. E. and Chun, H. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **21**, 1(1983).
- Sotelo, J. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1300(1996).
- Ison, A. and Gorte, R. J.: *J. Catal.*, **89**, 150(1984).
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Shundo, S., Yu, Y. and Mizuno N.: *Appl. Catal.*, **69**, 15(1991).
- Misono, M. and Kondo, K.: *Chem. Lett.*, 1001(1991).
- Yogo, K., Tanaka, S., Ihara, M., Hishiki, T. and Kikuchi, E.: *Chem. Lett.*, 1025(1992).
- Sato, S., Yu, Y., Yahiro, H., Mizuno, N. and Iwamoto, M.: *Appl. Catal.*, **70**, L1(1991).
- Fogler, H. S.: "Elements of Chemical Reaction Engineering," Prentice Hall, New Jersey(1992).
- Butt, J. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1321(1978).
- Petersen, E. E.: *J. Catal.*, **98**, 380(1986).
- Sapre, A. V.: *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 4615(1997).
- Corma, A., Gonzalez-Alfaro, V. and Orchilles, A. V.: *Appl. Catal.*, **129**, 203(1995).
- Bibby, D. M., Milestone, N. B. and Aldridge, L. P.: *J. Catal.*, **97**, 493(1986).
- De Lucas, A. and Canizares, P.: *Appl. Catal.*, **156**, 299(1997).
- Jung, S. J.: *J. Catal.*, **174**, 210(1986).