

MWW와 MFI 제올라이트에서 메탄올의 올레핀으로 전환 반응: 세공 구조가 생성물 분포와 촉매의 활성 저하에 미치는 영향

송기원* · 서 곤*[†] · 신재호**

*전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

**충북대학교 화학공학과
361-763 충청북도 청주시 흥덕구 성봉로 410
(2010년 12월 22일 접수, 2011년 1월 27일 채택)

Methanol-to-Olefin Reaction over MWW and MFI Zeolites: Effect of Pore Structure on Product Distribution and Catalyst Deactivation

Ki Won Song*, Gon Seo*[†] and Chae-Ho Shin**

**School of Applied Chemical Engineering and the Institute for Catalysis Research, Chonnam National University, 300 Youngbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea*

***Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu, Cheongju-si, Chungbuk 361-763, Korea*

(Received 22 December 2010; accepted 27 January 2011)

요 약

원형 세공과 선형 세공이 독립적으로 발달한 MWW와 구부러진 세공과 선형 세공이 서로 교차하는 MFI 제올라이트에서 세공 구조가 메탄올의 저급 올레핀으로 전환(MTO) 반응에서 생성물 분포와 활성 저하에 미치는 영향을 조사하였다. 산성도가 비슷한 MWW와 MFI 제올라이트는 MTO 반응에서 전환율이 높고 활성 저하가 느린 점이 서로 비슷하지만, MWW에서는 C₃-C₉의 선형 탄화수소가 많이 생성되나 MFI에서는 C₂와 방향족 화합물의 수율이 높았다. MTO 반응 중 MWW에는 다고리 방향족 화합물(PAHs)이 많이 축적되나 MFI에서는 벤젠과 나프탈렌 유도체만 생성되었다. MFI와 달리 MWW에 인을 담지하면 MTO 반응에서 촉매 활성과 톨루엔의 흡착량이 크게 줄었다. MWW의 선형 세공에는 MTO 반응 중 PAHs가 축적되어 활성이 없어지나 PAHs가 생성되지 않은 원형 세공에서 선형 탄화수소가 생성된다. 그러나 원형 세공에 인이 담지되면 세공이 막혀 활성이 크게 줄어든다. MFI에는 세공 교차 부분에 인이 담지되어 강한 산점이 중화되어 생성물 분포는 달라지나 활성은 저하되지 않았다. 세공 구조의 차이로 MTO 반응에서 MWW와 MFI의 촉매로서 거동 차이를 설명하였다.

Abstract – Methanol-to-olefin (MTO) reaction was studied over MWW zeolite with independently developed two pores (circular and straight) and MFI zeolite with intercrossed sinusoidal and straight pores in order to investigate the effect of pore structure on their catalytic behavior. MWW and MFI zeolites with similar acidity exhibited commonly high conversion and slow deactivation in the MTO reaction, but their product selectivities were considerably different: linear hydrocarbons of C₃-C₉ were mainly produced on MWW, while the yield of C₂ and aromatics were high on MFI. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) were accumulated on MWW, but a small amount of benzene and aromatics on MFI. The impregnation of phosphorous on MWW caused significant decreases in the catalytic activity and toluene adsorption, but the decreases were relatively small on MFI. Although the straight pores of MWW were inactive in the MTO reaction due to the accumulation of PAHs, its circular pores which suppressed the formation of PAHs sustained catalytic activity for the production of linear hydrocarbons. Therefore, the impregnation of phosphorous on the circular pores of MWW caused a significant decrease in catalytic activity. The phosphorous impregnation on the cross sections of MFI altered the product selectivity due to the neutralization of strong acid sites, but catalytic deactivation was negligible. The difference of MWW and MFI zeolites in the MTO reaction was explained by their difference in pore structure.

Key words: MTO, MWW, MFI, Deactivation, Product Composition

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

*이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

원유 소비량의 지속적인 증가와 원유 가격의 급등으로 화학공업의 원료 확보가 중요한 문제로 부각되고 있다. 석유화학산업의 중요한 원료인 에틸렌과 프로필렌은 원유에서 생산한 나프타를 열분해하여 제조한다. 열분해 공정은 구성과 조작이 간편하나 800 °C 이상의 고온에서 운전하기 때문에 에너지 사용량이 많고 이산화탄소를 많이 방출하여 환경친화적이지 못하다[1,2]. 이로 인해 원유 이외의 자원에서 에너지를 적게 사용하면서 저급 올레핀을 생산할 수 있는 공정 개발이 다각도로 시도되고 있다[3-11].

메탄올에서 저급 올레핀을 제조하는 MTO 공정은 석탄이나 바이오매스 등 원유 이외의 자원에서 저급 올레핀을 생산할 수 있어 원유 고갈을 대비하는 공정으로 기대되고 있다. UOP/Hydro MTO 공정에 사용되는 Ni-SAPO-34 촉매는 저급 올레핀에 대한 선택성이 우수하여 최적 조건에서 저급 올레핀의 수율은 88%에 이른다[5]. MTO 반응 중 동지 내에 생성된 헥사메틸벤젠(hexamethylbenzene: HMB)에서 결가지 알킬화(side chain alkylation) 반응과 찢아기(paring) 반응을 거쳐 저급 올레핀이 생성된다[12-14]. 그러나 HMB의 추가 축합 고리화 반응으로 다고리 방향족 화합물(polyaromatic hydrocarbons: PAHs)이 생성되면서, 활성 물질인 HMB가 줄어들고 세공이 PAHs로 채워져 반응물과 생성물의 이동이 억제되어 활성이 저하된다[15].

제올라이트의 세공 구조와 산성도에 따라 MTO 반응에서 생성물 분포와 활성 저하 거동이 상당히 다르다[6,16]. 세공 입구가 8개 산소 원자로 이루어진(8 membered-ring: 8MR) SAPO-34에서는 세공이 작아서 저급 올레핀이 주로 생성되나, 12MR 제올라이트인 FAU와 BEA에서는 세공이 커서 PAHs가 생성되어 축적되므로 활성 저하가 빠르다[16]. 10MR 제올라이트인 MWW와 MFI는 SAPO-34에 비해 저급 올레핀의 수율이 낮지만 활성 저하도 느리다[7-9]. 두 종류의 세공 중간 중간에 동지가 반복적으로 발달되어 있는 선형 세공보다 단면적 크기가 일정하며 층 사이에 원에 가깝게 심하게 구부러진(circular) MWW의 세공에서 MTO 반응이 진행되어 C₃-C₆ 등 선형 탄화수소에 대한 선택도가 다른 제올라이트에 비해 매우 높다[9]. 이에 비해 MFI 제올라이트에서는 10MR의 구부러진 세공과 선형 세공이 교차하는 부분에서 방향족 화합물이 많이 생성되며, 구부러진 세공의 길이 제한으로 PAHs 생성이 억제된다.

MFI 제올라이트를 MTO 반응에 촉매로 사용하기 위해서 인을 담지하여 강한 산점을 중화시켜 저급 올레핀에 대한 선택성을 높인다. 그러나 MWW는 그 자체만으로도 특이하게 방향족 화합물에 대한 선택성은 낮고 C₃-C₉ 선형 탄화수소에 대한 선택성이 높다. 뿐만 아니라 중간 중간에 큰 공간이 발달된 선형 세공 탓에 PAHs 침적이 심하리라 예상되는 데도 MTO 반응에서 활성 저하가 느리다. 우리나라에서 부타디엔 등 C₄-C₆ 등 선형 올레핀에 대한 공급 부족이 심화되고 있어 MWW에서 MTO 반응에 관심이 많으나 이의 촉매 작용에 대한 연구는 MFI나 SAPO-34에 비해 아주 적다.

이 연구에서는 세공 입구는 10MR로 같으나 세공 구조는 크게 다른 MWW와 MFI 제올라이트에서 MTO 반응을 조사하여 MWW의 특이한 촉매 거동을 세공 구조와 연관지어 설명하였다. MTO 반응에 대한 세공 구조의 영향이나 인 담지 효과 등이 많이 연구된 MFI 제올라이트에 대비하여 생성물 분포의 차이를 검토하였다[10,11]. 인 담지로 인한 활성 저하와 톨루엔의 흡착 거동 변화를 종합하여

MWW 제올라이트의 세공 구조가 MTO 반응에서 촉매 활성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

헥사메틸렌이민(hexamethyleneimine: HMI, Aldrich, 99%)을 구조 유도 물질로 사용하여 MWW를 합성하였다[17]. 물 조성이 (14.0 HMI : 69.2SiO₂ : Al₂O₃ : 11.2Na₂O : 1160H₂O)인 합성 모액을 제조하여 테플론(Teflon)으로 벽을 쓴 고압 반응솥에 넣고 150 °C에서 120 시간 동안 수열 합성하였다. 이온제거수로 세척하여 건조한 후, 550 °C에서 16시간 동안 소성하여 구조 유도 물질을 제거하였다. 80 °C에서 0.1 M 질산 암모늄(Daejung, 98%) 용액으로 이온교환한 후 550 °C에서 6시간 동안 소성하여 H-형 MWW 제올라이트를 제조하였다. MFI(Zeolyst, CBV-5224), FAU(Zeolyst, CBV-720), BEA(PQ, CP814E)는 Si/Al 몰비가 비슷한 상용 제품을 사용하였다.

흡수 담지(incipient wetness) 방법으로 인산이수소암모늄(Wako, 98%)을 MWW와 MFI 제올라이트에 담지하였다. 건조한 촉매에 인의 전구체 용액을 흡수시켜 실온에서 5시간 동안 방치한 후 100 °C에서 2시간 동안 건조하였다. 550 °C에서 5시간 소성하여 인이 담지된 촉매를 제조하였으며, 인 담지량이 촉매 질량의 1.5%가 되도록 인의 전구체 용액 농도를 조절하였다. 인의 담지량을 촉매 이름 뒤에 적어 “MWW(19)-1.5P”처럼 표기하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

고분해능 X-선 회절분석기(high resolution X-ray diffractometer, Rigaku, D/MAX Ultima III)를 사용하였다. Ni-필터를 통과한 Cu K α X-선으로 40 kV와 40 mA에서 5~50° 범위의 X-선 회절(X-ray diffraction: XRD) 패턴을 그렸다.

SEM(Hitachi, S-4700)으로 입자 크기와 모양을 관찰하였다. 입자 30개를 무작위로 선정하여 측정된 입자 크기로부터 평균 입자 크기를 계산하였다.

ICP-AES(Perkin-Elmer, Optima 4300 DV)로 촉매 조성을 조사하였다. 촉매 50 mg을 80 °C에서 2시간 동안 3 M 수산화나트륨 수용액 100 ml에 녹였다. 기준물질로 Si(KRZAT, 100 ppm)와 Al(KRZAT, 100 ppm)을 사용하였으며, Si와 Al의 흡광도는 각각 251.611 nm와 396.153 nm에서 측정하였다.

Solid State MAS NMR(Varian, Inova 300 spectrometer)에 장착한 시료를 6 kHz로 회전시키며, ²⁷Al 주파수(78.156 MHz)에 해당되는 1.8 μ s의 마이크로파 펄스를 보내어 흡수율을 측정하여 ²⁷Al NMR 스펙트럼을 그렸다. 펄스 반복 시간은 0.5 s였으며, 5,000번 측정하여 평균값을 구했다. 중수에 녹인 알루미늄 용액[Al(H₂O)₆]³⁺ in D₂O solution, Aldrich, 98%를 기준물질로 사용하였다.

자동 부피식 흡착량 측정 장치(Mirae SI, NanoPorosity-XQ)로 질소 흡착등온선을 그렸다. 250 °C에서 4시간 동안 시료를 진공으로 배기한 후 액체 질소 온도에서 질소 기체를 가하여 흡착량을 측정하였다.

석영 스프링 저울이 달린 중량식 흡착량 측정 장치로 톨루엔(Duksan, 99.5%)의 흡착 속도를 조사하였다[18]. 촉매 0.05 g을 석영 바구니에 채운 후 300 °C에서 2시간 동안 배기하였다. 80 °C로 냉각한 후 100 Torr의 톨루엔 증기에 3시간 동안 노출시키면서 질량 증가를 측정하고, 이어 3시간 동안 배기하면서 탈착 과정을 조

사하였다.

자체 제작한 TPD 실험 장치로 암모니아의 승온 탈착 곡선을 그렸다[19]. 수분 함량을 보정한 촉매 0.1 g을 외경이 1/4"인 석영관 중앙에 충전한 후 100 ml/min의 헬륨(신일가스, 99.999%)을 흘리면서 550 °C에서 2시간 전처리하였다. 150 °C로 냉각한 후 암모니아(한국특수가스, 99.999%) 펄스를 주입하여 포화될 때까지 흡착시킨 후, 1시간 동안 헬륨을 흘려 약하게 흡착된 암모니아를 제거하였다. 10 °C/min의 속도로 600 °C까지 온도를 높이면서 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기(thermal conductivity detector)가 달린 기체 크로마토그래프(Shimadzu, GC-14B)로 측정하였다.

2-3. MTO 반응

MTO 반응은 상압 유통식 고정층 반응기로 조사하였다[6]. 촉매 0.1 g을 외경이 1/2"인 석영관 가운데에 충전하고, 질소(신일가스, 99.9%)를 100 ml/min로 흘려주면서 550 °C에서 2시간 동안 전처리하였다. 12 °C로 유지된 항온조(Jeio Tech, RBC-100)에 들어 있는 메탄올(Aldrich, 99.8%) 증발기에 질소 기류(45 ml/min)를 통과시켜 질소 기류에 희석된 메탄올을 촉매층에 공급하였다. 촉매층 온도는 350 °C이고, 공간 속도(weight hourly space velocity: WHSV)는 3.6 h⁻¹로 조절하였다.

생성물은 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector)와 모세관 컬럼(Varian, CP-Volamine)이 장착된 기체 크로마토그래프(Donam Instrument, DS 6200)로 분석하였다. 디메틸에테르는 메탄올과 함께 반응물로 간주하였으며, 소비된 메탄올의 물수를 공급한 메탄올의 물수로 나눈 백분율을 전환율로 정의하였다. 생성된 각 저급 올레핀의 물수에 이의 탄소 수를 곱한 값을 공급한 메탄올의 물수로 나누어 구한 백분율을 각 저급 올레핀의 수율로 나타내었다.

2-4. MTO 반응 중 촉매에 축적된 물질의 분석

In situ cell(GRASEBY SPECAC)이 장착된 FT-IR 분광기(BIO-RAD, FTS-175C)로 MTO 반응 중 촉매에 흡착되거나 축적된 물질을 조사하였다[16]. 촉매 10 mg을 박편(wafer)으로 만들어 시료 고정대에 설치하고, 질소(신일가스, 99.9%) 기체를 100 ml/min 속도로 흘려주면서 500 °C에서 2시간 동안 전처리하였다. 질소 기류(50 ml/min) 중에서 350 °C로 낮춘 후 0.756 µl/min 속도로 메탄올을 주사기 펌프(Stoelting, US/200)로 주입하면서, 4,000~700 cm⁻¹ 범위의 IR 스펙트럼을 기록하였다.

MTO 반응에 사용한 촉매를 10% 불산(J.T. Baker, 48%) 수용액 4 ml에 녹인 후, 탄산칼륨(Yakuri, 99.5%) 8 g을 천천히 넣어 중화시켰다[16]. 사염화탄소(Duksan, 95%)를 가하여 유기물을 추출하고, 들어 있는 수분은 황산나트륨(Duksan, 99%)으로 제거하였다. *n*-헥산(Daejung, 95%)에 희석하여 UV-VIS 분광기(Ocean Optics Incorporation, USB2000)로 스펙트럼을 그렸다.

MTO 반응에 사용한 촉매를 TG/DTA(Seiko, SSC5000)로 조사하였다. 공기를 100 ml/min으로 흘리면서 상온에서부터 800 °C까지 10 °C/min 속도로 온도를 올리면서 질량 감소를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제올라이트의 물리화학적 성질

MTO 반응에 사용한 제올라이트의 XRD 패턴을 Fig. 1에 보였다.

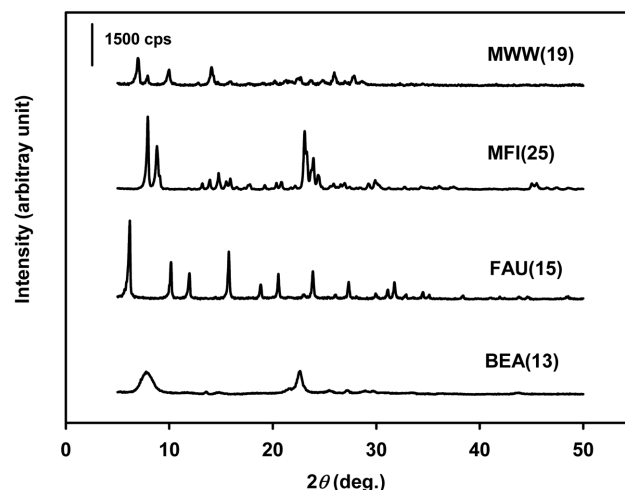


Fig. 1. XRD patterns of zeolites.

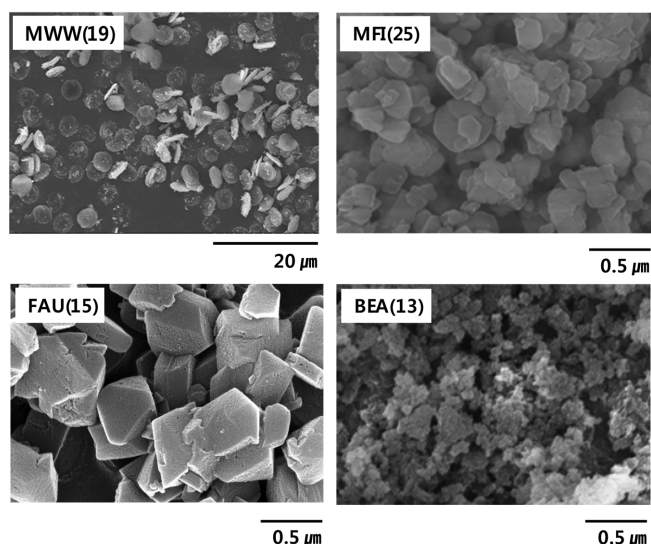


Fig. 2. SEM images of zeolites.

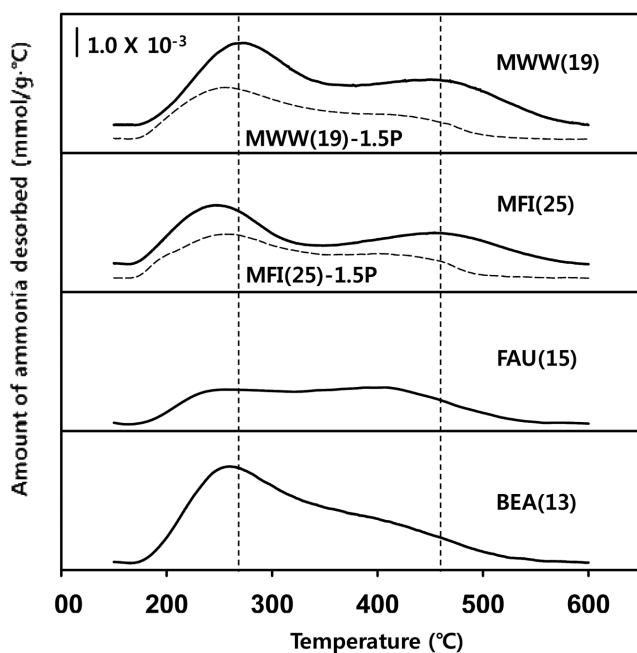
제올라이트의 특성 회절피크 위치나 크기는 문헌과 잘 일치하였다[20]. Fig. 2에 보인 SEM 사진에서 제올라이트에 따라 입자 모양이 달랐다. MWW(19)와 FAU(15)의 입자는 얇은 판 형태이고, MFI(25)와 BEA(13)의 입자는 불규칙한 구형이었다. MWW(19)의 입자는 3.5~5.0 µm로 컷으며, MFI(25)의 입자는 이보다 조금 작아 0.2~0.5 µm였다. FAU(15)의 입자는 MFI(25)와 비슷하여 0.2~0.4 µm이었으며, BEA(13)의 입자는 0.02~0.1 µm로 아주 작았다.

제올라이트 Si/Al 몰비, 입자 크기와 모양, 세공 부피, 표면적 등을 Table 1에 정리하였다. MWW, MFI, FAU, BEA의 Si/Al 몰비는 13~25로 비슷하였다. 표면적도 서로 비슷하였으며, FAU(15)의 표면적이 669 m²/g으로 가장 컸다. 입자가 아주 작아 입자 사이에 메조세공이 생성된 BEA(13)에서 메조세공 부피가 가장 컸다. MWW(19)와 MFI(25)에 인을 담지하면 표면적, 미세세공과 메조세공의 부피가 모두 줄어들었다.

Fig. 3에 사용한 제올라이트의 NH₃-TPD 곡선을 나타내었다. MWW(19)와 MFI(25)의 탈착 곡선은 탈착 피크 두 개로 나눌 수 있었으며, 탈착 피크의 면적과 최고점 온도가 서로 비슷하였다. 이와 달리 FAU(15)와 BEA(13)의 탈착 곡선은 두 개로 나누기 어려웠

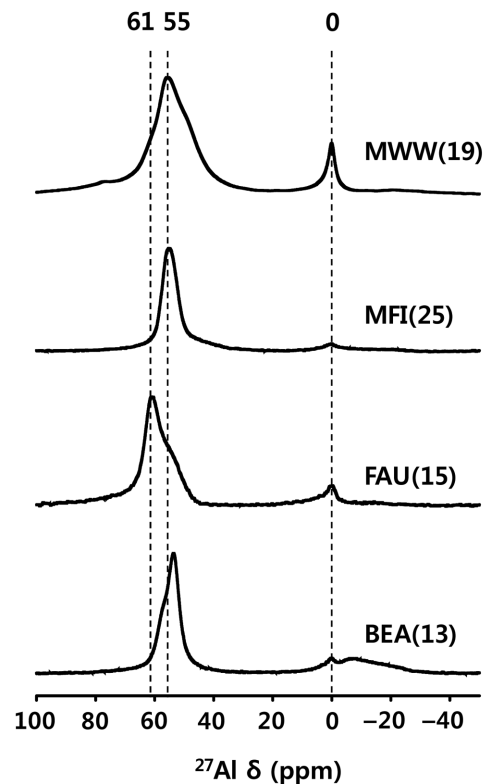
Table 1. Composition, morphology and porous properties of zeolites and phosphorous-modified zeolites

Catalyst	Si/Al	Crystal		Pore volume (cm ³ /g)			S_{BET}^f (m ² /g _{cat})	Source
		Shape	Size ^c (μm)	V_{micro}^d	V_{meso}^e	Total		
MWW(19)	19 ^a	Thin plate	3.5-5.0	0.17	0.26	0.43	397	synthesized
MWW(19)-1.5P	"	"	"	0.13	0.23	0.36	285	"
MFI(25)	25 ^b	Grain	0.2-0.5	0.17	0.38	0.55	425	Zeolyst Co. CBV-5224
MFI(25)-1.5P	"	"	"	0.14	0.23	0.37	330	"
FAU(15)	15 ^b	Thin plate	0.3-0.7	0.34	0.40	0.74	669	Zeolyst Co. CBV-720
BEA(13)	13 ^b	Grain	0.02-0.1	0.24	0.81	1.05	575	PQ Corp. CP814E

^aDetermined by ICP.^bProvided by manufacturers, except that of the MWW(19).^cDetermined by SEM.^dCalculated by Dubinin-Radushkevich (DR) method.^eCalculated by Barret-Joyner-Halenda (BJH) method.^fDetermined by N₂ adsorption isotherm.**Fig. 3. TPD profiles of ammonia from zeolites (solid) and phosphorous-modified zeolites (dotted).**

며, 높은 온도에서 암모니아 탈착량이 MWW(19)와 MFI(25)에 비해 상당히 적었다. 450 °C 이상의 높은 온도에서 탈착되는 피크는 강한 산점에 대응하며, 최고점 온도가 270 °C인 피크는 약한 산점과 관련 있다[21]. 높은 온도의 탈착 피크가 큰 MWW(19)와 MFI(25)에는 강한 산점이 많으나, FAU(15)와 BEA(13)에는 강한 산점은 매우 적고 약한 산점이 많았다. MWW(19)와 MFI(25)에 인을 담지하면 탈착 피크가 줄어들고, 탈착 피크의 최고점 온도가 낮아졌다. 특히 높은 온도에서 나타나는 탈착 피크가 크게 줄어들어서 인의 담지로 강한 산점이 많이 중화되었다.

사용한 제올라이트의 ²⁷Al MAS NMR 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 어느 제올라이트에서나 55~61와 0 ppm에서 두 개의 피크가 나타났으나, MWW(19)에서 0 ppm 근처의 피크가 상대적으로 컸다. 55~61 ppm 피크는 사면체 배위 구조의 알루미늄에 기인하며, 0 ppm의 피크는 팔면체 배위 구조 상태의 알루미늄에 기인한다[22-25]. MWW(19)에서는 팔면체 배위 구조의 알루미늄 피크가 커서 제올라이트의 골격에 들어 있지 않은 골격외 알루미늄(nonframework

**Fig. 4. ²⁷Al MAS NMR spectra of zeolites.**

aluminum)이 상대적으로 많았다. MFI(25)에서는 이 피크가 아주 작아서 구조 완벽도가 높았다.

사용한 제올라이트의 모양과 입자 크기는 서로 달랐으나, Si/Al 몰비, 표면적, 미세세공과 메조세공 부피는 전반적으로 비슷하였다. MWW(19)와 MFI(25)에서는 높은 온도에서 탈착되는 암모니아 양이 많아서 강한 산점이 많았으나, FAU(15)와 BEA(13)에서는 강한 산점이 적었다. MWW(19)에는 다른 제올라이트에 비해 골격외 알루미늄이 많아 구조 완벽도가 낮았다. 인을 담지하면 표면적, 미세세공과 메조세공의 부피가 모두 줄어들었으며, 강한 산점이 많이 중화되었다.

3-2. MTO 반응

MWW(19), MFI(25), FAU(15), BEA(13) 제올라이트에서 MTO

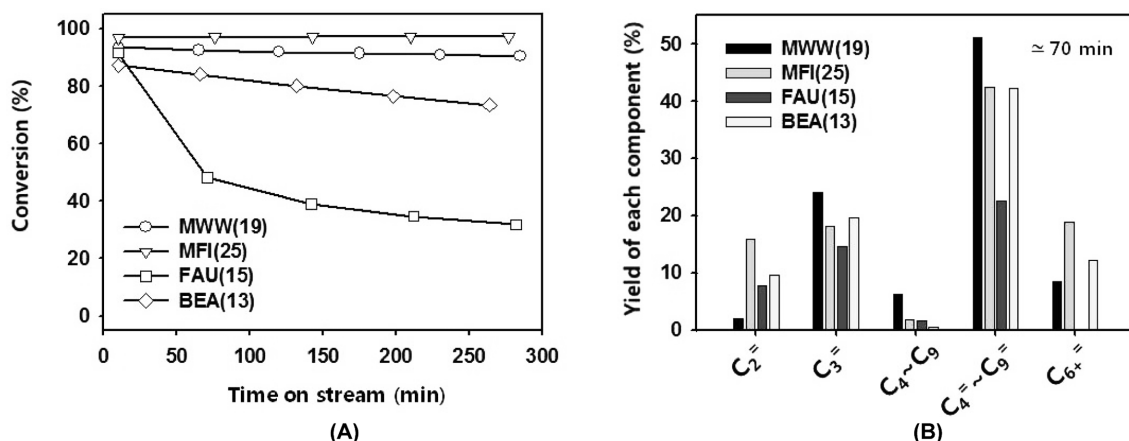


Fig. 5. (A) Variation of conversion with TOS and (B) yields of products at around 70 min over the zeolites in the MTO reaction: reaction temperature = 350 °C, WHSV = 3.6 h⁻¹.

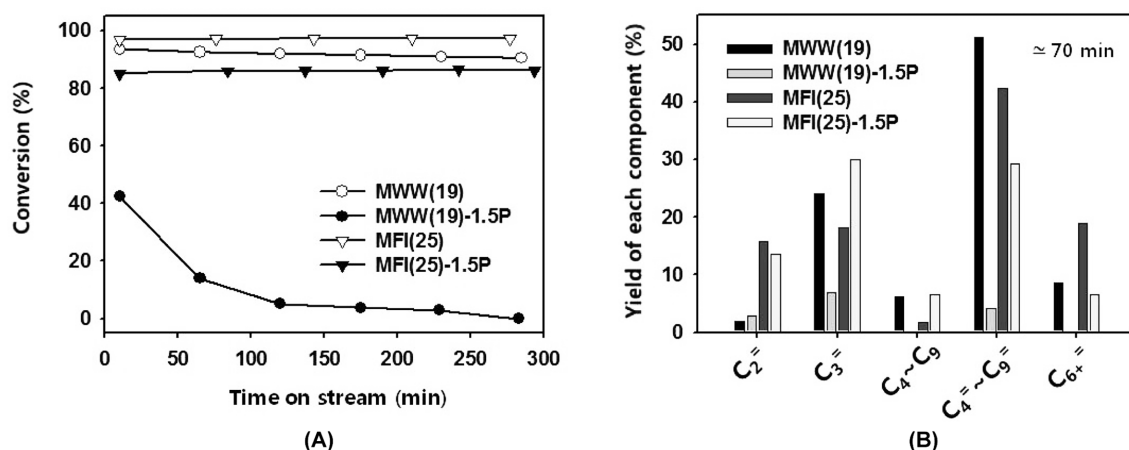


Fig. 6. (A) Variation of conversion with TOS and (B) yields of products at around 70 min over phosphorous-modified MWW(19) and MFI(25) zeolites in the MTO reaction: reaction temperature = 350 °C, WHSV = 3.6 h⁻¹.

반응의 전환율과 생성물 분포를 Fig. 5에 나타내었다. MWW(19)와 MFI(25)에서는 초기 전환율이 높으며, 반응 시간이 경과하여도 전환율이 낮아지지 않았다. FAU(15)에서는 초기 전환율은 91%로 높았으나 활성이 빨리 저하되어 282분에는 전환율이 32%로 낮아졌다. BEA(13)에서는 초기 전환율이 87%였으며 서서히 낮아졌다.

MTO 반응에서 생성물의 조성은 제올라이트에 따라 크게 달랐다. MWW(19)에서는 C_3 , $C_4 \sim C_9$, $C_4 \sim C_9$ 등 선형 탄화수소의 수율은 높으나, C_2 와 방향족 화합물이 포함된 C_6^+ 의 수율은 낮았다. 이와 반대로 MFI(25)에서는 C_2 와 방향족 화합물이 포함된 C_6^+ 의 수율이 높았다. BEA(13)에서는 C_2 수율이 조금 낮은 점을 제외하면 MFI(25)와 생성물 분포가 비슷하였다. FAU(15)에서는 활성 저하가 빨라 전환율이 빠르게 낮아졌으며 각 생성물의 수율이 전반적으로 낮았다. MWW(19)와 MFI(25)는 FAU(15)와 BEA(13)과 달리 이 반응 조건에서는 활성이 저하되지 않았다. 그러나 생성물 분포는 서로 달라 MWW(19)에서는 C_3 부터 C_9 까지 선형 탄화수소가 많이 생성되는 데 비해 MFI(25)에서는 C_2 와 방향족 화합물이 많이 생성되었다.

인을 담지한 MWW(19)와 MFI(25)에서 MTO 반응 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 인을 담지한 MWW(19)-1.5P에서는 반응 시간이 경과함에 따라 전환율이 아주 빠르게 낮아져서 280분 지나면 반응

이 거의 진행되지 않았다. 그러나 인을 담지한 MFI(25)-1.5P에서는 MFI(25)에 비해 전환율이 조금 낮아졌으나 활성은 거의 저하되지 않았다. 인의 담지로 생성물 분포도 크게 달라졌다. MWW(19)에 인을 담지하면 C_2 의 수율이 조금 증가했을 뿐 모든 생성물의 수율이 크게 감소하였다. 이와 달리 MFI(25)에 인을 담지하면 C_3 의 수율이 높아지면서, $C_4 \sim C_9$ 와 C_6^+ 의 수율이 낮아졌다. 인을 담지하면 MWW(19)와 MFI(25)의 강한 산점 일부가 중화되는 점은 비슷하지만 활성 저하 거동은 크게 달랐다. MFI(25)-1.5P에서 C_3 의 수율이 높아진 점을 인의 담지로 강한 산점이 중화되어 저급 올레핀의 추가 반응이 억제되었기 때문이라고 설명할 수 있으나, MWW(19)-1.5P에서 활성 저하가 빠르고 모든 생성물의 수율이 낮아지는 현상을 강한 산점의 중화로 설명할 수 없다.

MTO 반응 중 MWW(19)와 MFI(25)의 세공에 흡착되거나 축적된 유기 물질의 *in situ* FT-IR 스펙트럼을 Fig. 7에 보였다. MTO 반응이 진행되면서 2,855~2,970 cm⁻¹와 1,350~1,620 cm⁻¹ 범위에서 흡수밴드가 나타나는 점은 비슷하나, 제올라이트에 따라 흡수밴드의 변화 경향이 달랐다. MWW(19)에서는 반응이 진행될수록 1,352~1,583 cm⁻¹ 흡수밴드가 커지는데 비해, MFI(25)에서는 1,350~1,620 cm⁻¹ 흡수밴드가 거의 커지지 않았다. 2,960과 2,860 cm⁻¹ 흡수밴드와, 1,350~1,380 cm⁻¹ 흡수밴드는 메틸기 등의 C-H 결합에

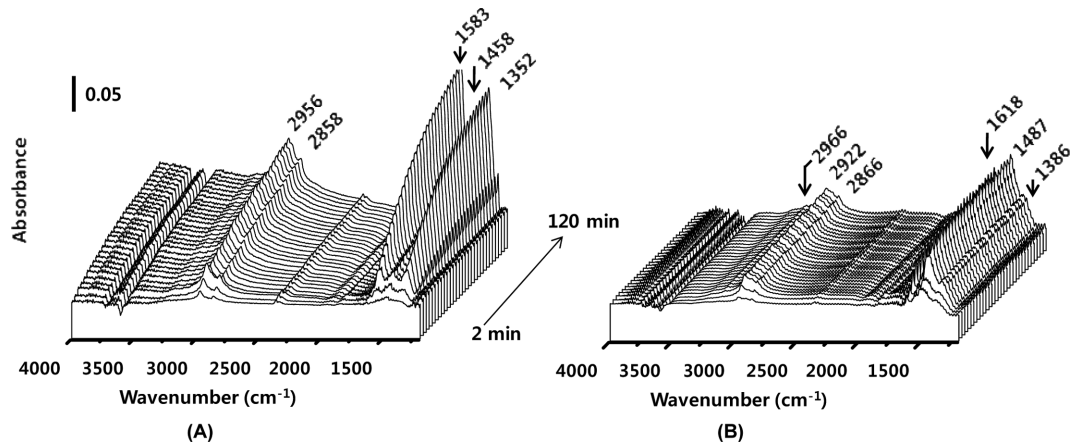


Fig. 7. *In situ* FT-IR spectra of materials adsorbed and occluded on (A) MWW(19) and (B) MFI(25) zeolites during the MTO reaction; reaction temperature = 350 °C, WHSV = 3.6 h⁻¹.

기인한다[16,26]. 1,580~1,620 cm⁻¹ 흡수밴드와 1,460~1,480 cm⁻¹ 흡수밴드는 C=C 결합에서 나타나며[16,26], 1,583 cm⁻¹ 흡수밴드는 침적 탄소의 전구체인 PAHs에 기인한다[16]. MWW(19)에서는 반응 시간에 따라 메틸기와 방향족 고리의 흡수밴드가 같이 커져서 PAHs가 MWW(19)의 세공 내에 계속 축적되고 있음을 보여준다. MFI(25)에도 탄화수소가 축적되어 C-H와 C=C 결합의 흡수밴드가 나타나지만, 흡수밴드가 적고 10분 경과 후에는 더 이상 커지지 않았다. 특히 PAHs에 기인하는 1,583 cm⁻¹ 흡수밴드가 MWW(19)에서는 계속 커지는 데 비해, MFI(25)에서는 거의 나타나지 않았다.

MWW(19)와 MFI(25)에서 MTO 반응의 초기 전환율이 높았고, 이들 촉매의 활성은 저하되지 않았다. 반면 FAU(15)와 BEA(13)의 초기 활성은 높았으나 활성이 점차 저하되었다. 생성물의 조성 역시 촉매에 따라 크게 달라서 MWW(19)에서는 C₃, C₄~C₉, C₄~C₉ 등 선형 탄화수소의 수율이 높았으나, MFI(25)에서는 C₂와 방향족 탄화수소의 수율이 높았다. 인을 담지한 MWW(19)-1.5P에서는 초기 전환율은 높으나 활성이 빠르게 저하되었다. 반면 MFI(25)-1.5P에서는 전환율은 조금 낮아지지만 활성 저하는 나타나지 않았다. MTO 반응 중 MWW(19)의 세공 내에 PAHs가 계속 축적되므로 탄화수소에 기인한 흡수밴드가 계속 커졌으나, MFI(25)에서는 PAHs가 생성되지 않아 이들 흡수밴드가 작고 반응 시간이 경과하여도 더 커지지 않았다.

3-3. 사용한 제올라이트에 축적된 유기물의 조사

MTO 반응에 사용한 촉매에 축적된 유기물을 추출하여 그린 UV-VIS 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. MFI(25)에서 추출한 유기물에서는 220~280 nm에서 작고 대칭적인 흡수밴드가 나타나는 데 비해, MWW(19), FAU(15), BEA(13)에서 추출한 유기물에서는 220~500 nm에 걸친 폭이 넓고 봉우리가 여러 개인 큰 흡수밴드가 나타났다. 흡수밴드의 크기는 BEA(13) < FAU(15) < MWW(19) 순으로 컸다. 벤젠과 나프탈렌 유도체의 흡수밴드는 220~280 nm에서, 안트라센(anthracene)과 페난트렌(phenanthrene) 유도체의 흡수밴드는 300~400 nm에서, 피렌(pyrene) 유도체의 흡수밴드는 430~470 nm에서 나타난다[16]. MFI(25)에서 추출한 유기물에서는 220~280 nm에서만 흡수밴드가 나타나므로, MFI(25) 세공 내에는 벤젠과 나프탈렌 유도체만 들어 있다. 반면 MWW(19), FAU(15), BEA(13)에서 추출한 유기물에서는 폭이 220~500 nm로 넓고 큰 흡수밴드

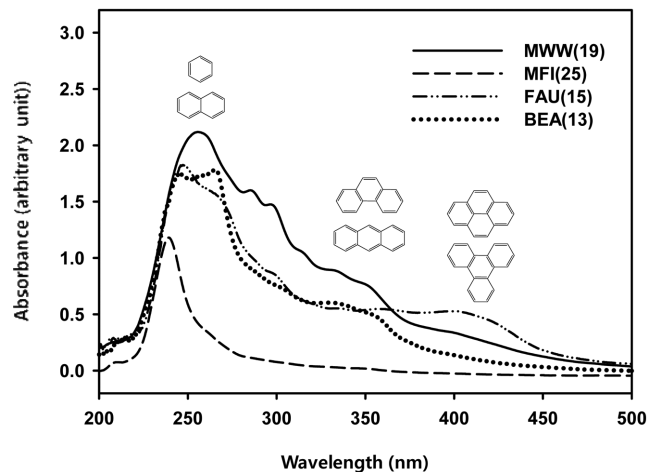


Fig. 8. UV-VIS spectra of organic materials extracted from the zeolites used in the MTO reaction for 300 min; reaction temperature = 350 °C, WHSV = 3.6 h⁻¹.

가 나타나, 벤젠과 나프탈렌 외에도 안트라센, 페난트렌 심지어 피렌 유도체까지 들어 있다. MFI(25)의 세공 내에서는 벤젠과 나프탈렌처럼 작은 방향족 화합물만 생성되나, MWW(19), FAU(15), BEA(13)의 세공 내에는 PAHs가 많이 생성되었다.

MTO 반응에 사용한 MFI(25)와 MWW(19), MWW(19)-1.5P와 MFI(25)-1.5P의 TG 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 사용한 MWW(19)와 MFI(25)에서는 축적된 유기물이 연소되면서 300~600 °C 범위에서 질량이 감소된다. 반응에 사용한 MWW(19)의 질량 감소는 6.3%로 상당히 크나, 인이 담지된 MWW(19)-1.5P에서는 2.5%로 작아졌다. 반응에 사용한 MFI(25)에서 유기물의 연소에 기인한 질량 감소는 1.2%로 작았고, 인을 담지한 MFI(25)-1.5P에서는 0.4%로 더 작아졌다. MWW(19)와 MFI(25)에 인을 담지하면 반응 중 축적물이 줄어드는 점은 비슷하나, 양에는 차이가 크다. MWW(19)에 비하면 MTO 반응 중 MFI(25)에 축적된 탄화수소는 아주 적었으며, 인이 담지된 MFI(25)-1.5P에서는 질량 감소가 거의 없을 정도로 축적된 물질이 적었다.

MFI(25)와 MWW(19)에 톨루엔이 흡착·탈착되는 거동을 Fig. 10에 나타내었다. MWW(19)에는 톨루엔이 많이 흡착하며, 180분이 되어도 포화되지 않았고, 3시간을 배기하여도 상당량이 남아 있

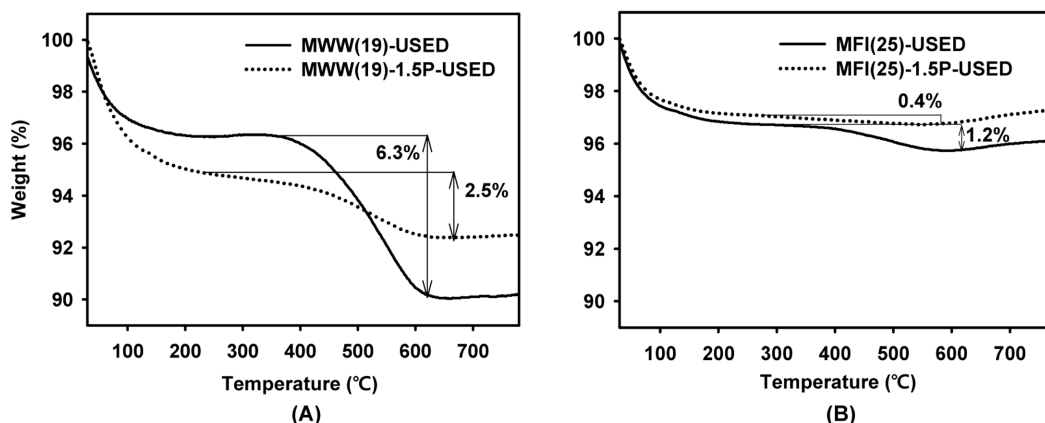


Fig. 9. TG curves of phosphorous-modified (A) MWW(19) and (B) MFI(25) zeolites used in the MTO reaction for 300 min: reaction temperature = 350 °C, WHSV = 3.6 h⁻¹.

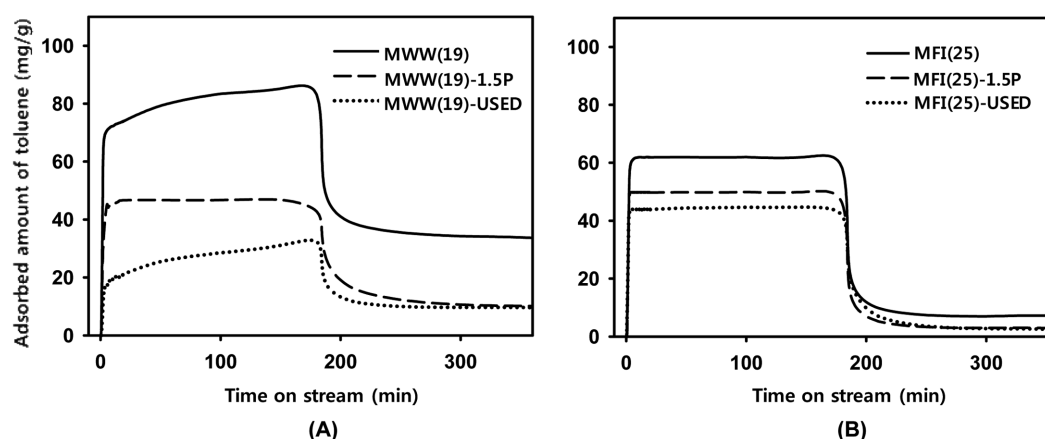


Fig. 10. Uptake and removal curves of toluene on (A) MWW(19) and (B) MFI(25) zeolites at 80 °C.

었다. 이와 달리 MFI(25)에 톨루엔이 아주 빠르게 흡착되어 10분 이내에 평형이 이루어졌으며, 배기하면 대부분이 제거되었다. 인이 담지되면 MWW(19)와 MFI(25) 모두에 대한 톨루엔의 흡착량이 줄어들었으나, MWW(19)에서 인 담지로 인한 흡착량의 감소 폭이 컸다. MWW(19)와 MWW(19)-1.5P에 대한 흡착량은 83 mg/g과 43 mg/g이어서, 인의 담지로 흡착량이 거의 절반 정도 줄어들었다, 그러나 MFI(25)와 MFI(19)-1.5P에 대한 흡착량은 58 mg/g과 46 mg/g으로 조금밖에 줄어들지 않았다. 반응에 사용한 MWW(19)-USED에 대한 톨루엔의 흡착량은 MWW(19)에 비해 상당히 적었으나, 반응에 사용한 MFI(25)-USED에 대한 톨루엔의 흡착량은 MFI(25)에 비해 조금 밖에 적어지지 않았다.

MTO 반응 중 MWW(19)에는 PAHs가 계속 축적되나 MFI(25)에는 축적되지 않았다. 이로 인해 TG 곡선에 나타난 질량 감소가 MWW(19)에 비해 MFI(25)에서 훨씬 적었다. 인을 담지한 촉매에서 이 차이가 더욱 커져서 반응에 사용한 MFI(25)-1.5P-USED에서 축적된 유기물에 의한 질량 감소가 거의 없었다. 인 담지로 강한 산점의 일부가 중화되어 저급 올레핀이 방향족 화합물로 전환되는 반응이 억제되기 때문이다. 그러나 인을 담지한 MWW(19)에서는 MWW(19)와 달리 MTO 반응에서 활성이 빠르게 저하되었다. MWW(19)-USED보다는 작으나 MWW(19)-1.5P-USED에서도 유기물 축적에 의한 질량 감소가 상당히 컸다. 톨루엔의 흡착과 탈착 거동에서도 MWW(19)와 MFI(25)에 대한 인의 담지 영향이 달랐

다. MWW(19)에 인을 담지하면 톨루엔 흡착량이 크게 줄어드나, MFI(25)에서는 조금밖에 줄지 않는다.

3-4. 세공 구조가 MTO 반응에 미치는 영향 고찰

MWW(19)와 MFI(25)는 산성도가 비슷하고 MTO 반응에서 활성 저하가 느린 점도 비슷하나, 생성물 분포는 크게 달랐다. MWW(19)에서는 선형의 긴 탄화수소가 주로 생성되는데 비해 MFI(25)에서는 방향족 탄화수소가 많이 생성된다. MTO 반응 중 MFI(25)에는 PAHs가 생성되지 않고 이로 인해 유기물 침적량도 적다. MWW(19)에는 피렌까지도 포함하는 PAHs가 많이 생성되어 유기물 침적량이 많으나 MFI(25)처럼 활성 저하가 매우 느리다. 톨루엔이 많이 흡착하는 점은 서로 비슷하나 MFI(25)에서는 흡착 평형이 빠르게 이루어지고 MWW(19)에서는 매우 느리다. 사용한 촉매에 대한 톨루엔 흡착 거동도 서로 다르다. MWW(19)-USED에 대한 톨루엔 흡착량은 MWW(19)에 비해 상당히 적으나 MFI(25)-USED와 MFI(25)에서는 흡착량 차이가 그렇게 크지 않았다.

인을 담지했을 때 강한 산점이 일부 중화되는 점은 MWW(19)와 MFI(25)에서 서로 비슷하나 MTO 반응에서 촉매 거동과 톨루엔의 흡착 거동은 상당히 달랐다. 인을 담지한 MFI(25)-1.5P에서는 전환율만 조금 줄어들었으나 인을 담지하지 않은 MFI(25)와 마찬가지로 활성이 거의 저하되지 않았다. 그러나 MWW(19)에 인을 담지한 MWW(19)-1.5P에서는 활성이 아주 빠르게 저하되었다. 톨루엔 흡

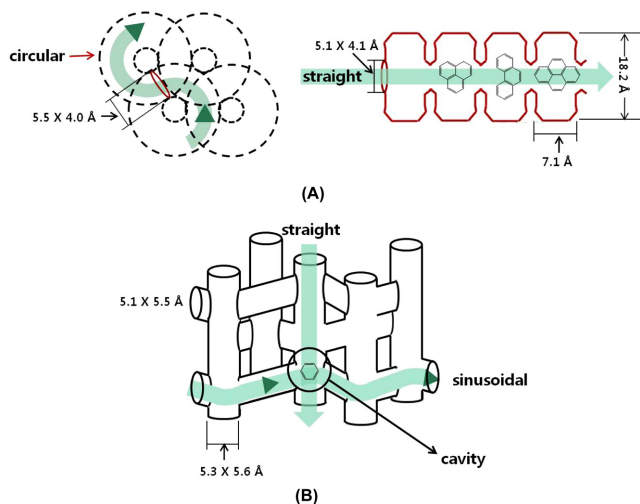


Fig. 11. (A) Circular and straight channels of MWW zeolite and (B) sinusoidal and straight channels of MFI zeolite[27,28].

착 거동 역시 인 담지로 크게 달랐다. MWW(19)-1.5P에 대한 톨루엔 흡착량은 크게 줄어드는 반면, MFI(25)-1.5P에서는 인 담지로 인한 흡착량 감소 폭이 아주 적었다.

이러한 MWW(19)와 MFI(25)의 MTO 반응에서 촉매로서 차이와 톨루엔의 흡착 거동 차이, 인 담지 영향의 차이는 모두 이들의 세공 구조와 관련된다. Fig. 11에 보인 대로 MWW와 MFI 제올라이트의 세공 입구 크기는 모두 10MR로 같지만 모양은 크게 다르다. MWW에는 독립적인 두 종류의 세공이 있다. 원형(circular)으로 계속 이어지는 세공은 관형으로 세공 단면적이 일정하다. 반면 선형(straight) 세공의 입구는 10MR이지만 1.5 Å마다 480 Å³인 등지가 발달되어 있다. 선형 세공은 공간이 커서 흡착량이 많다. 반면 원형 세공에는 물질 이동이 느리고 흡착량도 적다. 이와 달리 MFI에는 선형 세공과 구부러진(sinusoidal) 세공이 발달되어 있으며, 이들은 서로 만나서 교차 부분에 조금 넓은 공간이 형성된다.

MTO 반응 중 MWW(19)에 PAHs가 생성되어 축적되는 데도 불구하고 활성이 저하되지 않는다. 이는 PAHs가 선형 세공의 큰 등지에 축적되고 이로 인해 선형 세공의 활성은 저하되었으나 원형 세공에서는 세공이 좁아 PAHs가 생성되지 않기 때문에 활성이 저하되지 않았다. 선형 세공에 있는 큰 등지로 인해 MWW(19)에 톨루엔이 많이 흡착되나 선형 세공 내 물질 전달이 느려 흡착 평형에 빨리 이르지 못한다. 원형 세공에 담지된 인이 물질전달을 억제하여 MTO 반응이 진행되지 않고 톨루엔이 흡착되지 않는다. MWW(19)의 원형 세공에서는 공간적 제약으로 방향족 탄화수소보다 C₄~C₉ 등 긴 선형 탄화수소가 많이 생성된다. 즉 MWW 제올라이트의 선형 세공은 MTO 반응 초기에 PAHs가 생성되어 활성을 잃어버리나, 원형 세공에서 선형 탄화수소를 생성하는 반응이 지속되기 때문에 활성이 저하되지 않고 선형 탄화수소의 수율이 높다.

MFI(25)는 이미 알려진 대로 선형과 구부러진 세공의 교차 부분이 있어 방향족 탄화수소의 생성이 유리하다. 뿐만 아니라 구부러진 세공이 긴 탄화수소 생성을 억제하여 활성 저하도 느리다. 인을 담지해도 세공의 교차 부분에 주로 담지되어 강한 산점을 중화하므로 활성은 약간 낮아지나 세공이 막히지 않아 활성이 저하되지 않는다. 강한 산점이 중화되어 저급 올레핀의 추가 반응이 억제되면 방향족 화합물의 수율이 낮아진다.

4. 결 론

MWW(19)와 MFI(25)는 세공 입구가 10MR로 같고 산세기가 서로 비슷하나, MTO 반응에서 촉매로서 거동은 크게 달랐다. MWW(19)와 MFI(25)는 FAU(15)이나 BEA(13)에 비해 활성 저하가 느린 점은 비슷하였으나, 생성물 분포는 크게 달랐다. MWW(19)에서는 C₃와 C₄~C₉ 등 선형 탄화수소의 수율이 높고, MFI(25)에서는 C₂와 C₆ 방향족 탄화수소의 수율이 높았다.

MTO 반응 중 MWW(19)에는 벤젠과 나프탈렌뿐 아니라 안트라센과 페난트렌, 피렌 유도체 등 큰 PAHs가 많이 축적되는 데 비해, MFI(25)에는 벤젠과 나프탈렌 유도체 등 크기가 작은 물질만 생성되었고 그 양도 상당히 적었다. MWW(19)에 인을 담지하면 활성이 심하게 저하되나 MFI(25)에는 인을 담지해도 활성이 저하되지 않았다. 방향족 화합물의 수율이 줄어들고 저급 올레핀의 수율은 증가되었다. MWW(19)에 인을 담지하면 톨루엔의 흡착량이 크게 줄어드나 MFI(25)에는 인 담지 영향이 적었다.

MTO 반응 중 MWW(19)의 큰 등지가 반복되는 선형 세공은 PAHs가 축적되므로 활성을 잃지만, 구부러진 원형 세공에서는 PAHs가 생성되지 않아 활성이 유지되며, 긴 선형 탄화수소가 주로 생성된다. 반면 MFI(25)의 구부러진 세공에서는 긴 탄화수소가 생성되지 않아 탄소가 침적되지 않고 활성이 유지된다. MWW(19)의 원형 세공에 인이 담지되므로 세공이 막혀 MTO 반응에서 촉매 활성이 낮아지고 톨루엔의 흡착량도 줄어들지만, MFI(25)에는 인이 세공 교차 부분에 흡착되어 영향이 없다. 이처럼 MWW(19)와 MFI(25)의 MTO 반응에서 생성물 분포와 활성 저하 거동은 세공 구조에 의해 결정된다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 지원되는 한국연구재단의 대학중점연구소 사업으로 수행된 연구입니다 (2010-0029626).

참고문헌

1. Park, Y. K., Jeon, J. Y., Han, S. Y., Kim, J. R. and Lee, C. W., "Catalytic Cracking of Naphtha into Light Olefins," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **41**, 549-557(2003).
2. Towfighi, J., Zimmermann, H., Karimzadeh, R. and Akbarnejad, M. M., "Steam Cracking of Naphtha in Packed Bed Reactors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1419-1424(2002).
3. Park, J. Y., Lee, Y. J., Jun, K. W., Bae, J. W., Viswanadham, N. and Kim, Y. H., "Direct Conversion of Synthesis Gas to Light Olefins Using Dual Bed Reactor," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 847-853(2009).
4. Karimi, A., Ahmadi, R., Bozorg Zadeh, H. R., Jebreili Jolodar, A. and Barkhordarian, A., "Catalytic Oxidative Coupling of Methane - Experimental Investigation and Optimization of Operational Conditions," *Petroleum & Coal*, **49**, 36-40(2007).
5. Dubois, D. R., Obrzut, D. L., Liu, J., Thundimadathil, J., Adekanattu, P. M., Guin, J. A., Punnoose, A. and Seehra, M. S., "Conversion of Methanol to Olefins over Cobalt-, Manganese- and Nickel-incorporated SAPO-34 Molecular Sieves," *Fuel Pro-*

- cess. Technol., **83**, 203-218(2003).
6. Park, J. W., Lee, J. Y., Kim, K. S., Hong, S. B. and Seo, G., "Effects of Cage Shape and Size of 8-membered Ring Molecular Sieves on Their Deactivation in Methanol-to-olefin (MTO) Reactions," *Appl. Catal. A: Gen.*, **339**, 36-44(2008).
 7. Chae, H. J., Song, Y. H., Jeong, K. E., Kim, C. U. and Jeong, S. Y., "Physicochemical Characteristics of ZSM-5/SAPO-34 Composite Catalyst for MTO Reaction," *J. Physics Chem. Solids*, **71**, 600-603(2010).
 8. Zhang, S., Zhang, B., Gao, Z. and Han, Y., "Methanol to Olefin over Ca-Modified HZSM-5 Zeolites," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2103-2106(2010).
 9. Min, H. K., Park, M. B. and Hong, S. B., "Methanol-to-olefin Conversion over H-MCM-22 and H-ITQ-2 Zeolites," *J. Catal.*, **271**, 186-194(2010).
 10. Liu, J., Zhang, C., Shen, Z., Hua, W., Tang, Y., Shen, W., Yue, Y. and Xu, H., "Methanol to Propylene: Effect of Phosphorus on a High Silica HZSM-5 Catalyst," *Catal. Commun.*, **10**, 1506-1509 (2009).
 11. Kaarsholm, M., Joensen, F., Nerlov, J., Cenni, R., Chaouki, J. and Patience, G. S., "Phosphorous Modified ZSM-5: Deactivation and Product Distribution for MTO," *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 5527-5532(2007).
 12. Dahl, I. M. and Kolboe, S., "On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34," *J. Catal.*, **149**, 458-464(1994).
 13. Song, W., Haw, J. F., Nicholas, J. B. and Hemeghan, C. S., "Methylbenzenes are the Organic Reaction Centers for Methanol-to-olefin Catalysis on HSAPO-34," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10726-10727(2000).
 14. Seo, G. and Min, B. G., "Mechanism of Methanol Conversion over Zeolite and Molecular Sieve Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **44**, 329-339(2006).
 15. Haw, J. F. and Marcus, D. M., "Well-defined (supra)molecular Structures in Zeolite Methanol-to-olefin Catalysis," *Top. Catal.*, **34**, 41-48(2005).
 16. Park, J. W. and Seo, G., "IR Study on Methanol-to-olefin Reaction over Zeolites with Different Pore Structures and Acidities," *Appl. Catal. A: Gen.*, **356**, 180-188(2009).
 17. Ravishanker, R., Bhattacharya, D., Jacob, N. E. and Sivasanker, S., "Characterization and Catalytic Properties of Zeolite MCM-22," *Microporous. Mater.*, **4**, 83-93(1995).
 18. Kim, S. J., Park, J. W., Lee, K. Y., Seo, G., Song, M. K. and Jeong, S. Y., "Enhanced Catalytic Performance of Copper-exchanged SAPO-34 Molecular Sieve in Methanol-to-olefin Reaction," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 147-157(2010).
 19. Park, J. W., Kim, J. H. and Seo, G., "The Effect of Pore Shape on the Catalytic Performance of Zeolites in the Liquid-phase Degradation of HDPE," *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 495-501(2002).
 20. Robson, H. and Lillerud, K. P., *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam(2001).
 21. Katada, N., Igi, H., Kim, J. H. and Niwa, M., "Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium," *J. Phys. Chem.*, **101**, 5969-5977(1997).
 22. Rodríguez-González, L., Hermes, F., Bertmer, M., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. and Simon, U., "The Acid Properties of H-ZSM-5 as Studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR Spectroscopy," *Appl. Catal. A: Gen.*, **328**, 174-182(2007).
 23. Hajjar, R., Millot, Y., Man, P. P., Che, M. and Dzwigaj, S., "Two Kinds of Framework Al Sites Studied in BEA Zeolite by X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, NMR Techniques, and V Probe," *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 20167-20175 (2008).
 24. Li, H. X. and Armor, J. N., "Low-silica EMT/FAU Intergrowth Zeolites with Si/Al = 1.0," *Micropor. Mater.*, **9**, 51-57(1997).
 25. Liu, L., Cheng, M., Ma, D., Hu, G., Pan, X. and Bao, X., "Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of MWW Zeolite with Variable Si/Al Ratios," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **94**, 304-312(2006).
 26. Fu, J. and Ding, C., "Study on Alkylation of Benzene with Propylene over MCM-22 Zeolite Catalyst by in situ IR," *Catal. Commun.*, **6**, 770-776(2005).
 27. <http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/MWW.pdf>.
 28. Díaz, I., Kokkoli, E., Terasaki, O. and Tsapatsis, M., "Surface Structure of Zeolite (MFI) Crystals," *Chem. Mater.*, **16**, 5226-5232 (2004).