

UZM-9 제올라이트에서 메탄올의 올레핀으로 전환반응: 전이금속 이온 교환이 촉매의 활성저하에 미치는 영향

김선중 · 장희구 · 서 곤[†]

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
(2012년 10월 24일 접수, 2012년 11월 19일 채택)

Methanol-to-Olefin Conversion over UZM-9 Zeolite: Effect of Transition Metal Ion Exchange on its Deactivation

Sun Jung Kim, Hoi-Gu Jang and Gon Seo[†]

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300 Youngbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 24 October 2012; accepted 19 November 2012)

요 약

구리, 코발트, 니켈, 철의 전이금속 이온을 교환한 LTA 골격구조의 UZM-9 제올라이트에서 메탄올이 저급올레핀으로 전환(Methanol-to-Olefin: MTO)되는 반응을 조사하여 전이금속 이온 교환이 촉매의 활성저하에 미치는 영향을 고찰하였다. 전이금속 이온 교환에 따른 UZM-9의 결정구조, 결정 모양, 세공구조, 산성도 변화는 크지 않았다. UZM-9은 등지 입구가 작아 MTO 반응에서 저급올레핀에 대한 선택도가 높지만, 등지가 커서 활성중간체인 헥사메틸벤젠 등 폴리메틸벤젠이 쉽게 고리화축합되어 다고리 방향족화합물이 많이 생성되므로 활성저하가 빠르다. 그러나 구리와 코발트 이온을 교환하면 MTO 반응에서 UZM-9의 활성저하가 느려졌다. MTO 반응 중 생성되는 폴리메틸벤젠 양이온 라디칼과 전이금속 이온의 상호작용으로 활성중간체가 안정화되어 활성저하가 느려졌다.

Abstract – The effect of transition metal ion exchange into UZM-9 zeolite with LTA framework on its deactivation in methanol-to-olefin (MTO) conversion was discussed. The ion exchange of copper, cobalt, nickel, and iron did not induce any notable change in the crystallinity, crystal morphology, and acidity of UZM-9. The small cage entrance of UZM-9 caused the high selectivity to lower olefins in the MTO conversion, while its large cages allowed the rapid further cycle-condensation of active intermediates, polymethylbenzenes including hexamethylbenzene, resulting in a rapid deactivation. The UZM-9 containing copper and cobalt ions showed considerably slow deactivations. The interaction between transition metal ions and polymethylbenzene cation radicals, the active intermediates, generated in the MTO conversion stabilized the radicals and slowed down the deactivation of UZM-9.

Key words: MTO Conversion, UZM-9 Zeolite, Transition Metal, Ion Exchange, Deactivation

1. 서 론

원유 이외의 자원에서 석유화학산업의 주요 원료인 저급올레핀을 생산하는 공정으로는 석탄이나 천연가스에서 제조한 메탄올을 저급올레핀으로 전환(methanol-to-olefin: MTO)하는 공정이 있다. 메탄올에서 디메틸에테르를 거쳐 생성된 저급올레핀의 추가 반응을 억제하므로 저급올레핀을 선택적으로 제조한다[1,2]. 고온에서 조업하는 나프타의 열분해 공정과 달리 350~450 °C 범위에서 조작하여 에너지 사용량이 적고, 촉매와 반응 조건을 바꾸어 올레핀 생성비를 조절할 수 있어 효과적이다[3-5]. MTO 공정 개발은 1980년대부터 시작되었으나, 원유 가격이 오랫동안 낮게 유지되어서 2010년에 이르러 중

국에서 상업공장이 운전되고 있다[6].

UOP/HYDRO에서 개발한 MTO 공정에서는 소량의 실리콘이 AIPO 골격에 치환되어 산성을 띠는 SAPO-34 촉매를 사용한다[1,2]. CHA 골격구조의 실리코알루미노포스페이트인 SAPO-34 분자체에서는 6.5×6.5×10.1 Å의 등지가 여덟 개 산소 원자로 이루어진 고리(8MR) 입구를 공유하며 연결되어 있다[7]. 등지 내에서는 가지달린 탄화수소와 방향족화합물이 생성되지만, 등지 입구가 3.8×3.8 Å로 작아서 선형 탄화수소만 통과하므로 MTO 반응에서 저급올레핀에 대한 선택성이 매우 높다[8-10]. SAPO-34의 등지 내에 생성된 헥사메틸벤젠(hexamethylbenzene: HexaMB) 등 폴리메틸벤젠이 활성중간체로서 작용하며, 결과지 알킬화(side-chain alkylation)와 짝내기(paring) 반응을 거쳐 저급올레핀이 생성되므로 유동층 반응기를 사용하기도 한다[11-14]. 등지 입구는 8MR로 같으나 등지가 큰 ERI나

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

LTA 골격구조 촉매에서는 HexaMB 등 폴리메틸벤젠이 다고리 방향족화합물(poly aromatic hydrocarbon: PAH)로 빨리 전환되어 활성저하가 빠르나, SAPO-34에서는 등지가 작아 추가 고리화반응이 억제되어 활성저하가 상대적으로 느리다[15,16]. 니켈 원자를 골격에 치환하면 산성도가 약해져서 촉매 수명이 더 길어진다[17,18].

SAPO-34는 MTO 반응에서 저급올레핀에 대한 선택성이 높고 등지 입구가 8MR로 같은 다른 제올라이트에 비해서는 활성저하가 느리지만, 등지 내에서 진행되는 추가 고리화축합 반응으로 활성저하가 필연적이다[15,16,19]. 등지 내에 다른 물질을 고정하여 부피를 줄이거나 전이금속 이온을 교환하여 폴리메틸벤젠과 상호작용하여 안정화시키면 PAH로 전환 반응이 느려져서 활성저하가 느려진다. 실제로 SAPO-34의 양이온을 구리 이온으로 교환하면 초기 활성은 약해지지만, 활성저하가 상당히 느려진다[20]. 등지 내의 폴리메틸벤젠이 교환된 구리 이온과 상호작용하여 안정화됨을 이론적 계산으로 검증되었다. 그러나 SAPO-34는 구조가 약하여 반복처리하거나 농도가 진한 용액에 노출되면 구조가 무너져서 구리 이온의 교환 정도를 높일 수 없었다. 이뿐 아니라 등지 내가 아닌 표면에 교환된 구리 이온은 탄소 침적을 유발하여 활성저하를 촉진하였다.

LTA 골격구조의 UZM-9 제올라이트 등지 입구는 SAPO-34처럼 8MR로 작아서 MTO 반응에서 저급올레핀에 대한 선택성은 높지만, 등지가 커서 폴리메틸벤젠이 PAH로 전환되는 반응이 빨라 촉매의 활성저하가 빠르다[16]. 그러나 SAPO-34에 비해 UZM-9은 알루미늄 실리케이트이어서 구리 이온의 교환에 대한 안정성이 높다. 구리 이온 등 여러 전이금속 이온을 교환하여 이들 촉매의 물리화학적 성질과 촉매 성질을 조사하면, 전이금속 이온의 등지 내 교환이 활성저하에 미치는 효과를 검토할 수 있다.

이 연구에서는 구리, 코발트, 니켈, 철 이온을 교환한 UZM-9 제올라이트 촉매를 제조하여 전이금속 이온의 교환이 MTO 반응에서 이 제올라이트 촉매 활성에 미치는 영향을 검토하였다. 전이금속 이온 교환 촉매의 화학 조성, 세공구조, 산성도 등 물리화학적 성질과 MTO 반응에서 생성물 분포와 활성저하를 조사하여 전이금속 이온의 촉매로서 기능을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

트리메틸아민(trimethylamine: TMA, Aldrich, 99%)과 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(tetraethylammonium hydroxide; TEOH, Aldrich, 35%) 혼합물을 구조유도물질로 사용하여 UZM-9 제올라이트를 합성하였다. 폼드 실리카(fumed silica, Aerosil 200, Degussa)와 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminium isopropoxide, Aldrich, 98%)를 실리카와 알루미늄 원으로, 수산화 나트륨(Daejung, 98%)을 알칼리 물질로 첨가하여 4.0TEA₂O : 0.25TMA : 0.25Na₂O : 0.9Al₂O₃ : 8SiO₂ : 24H₂O 조성의 합성 모액을 만들었다[21]. 부피가 45 cm³인 테프론 용기에 합성모액을 넣고 고압반응술에 장착하여 100 °C에서 14일간 수열 반응하여 UZM-9 제올라이트를 합성하였다. 증류수로 여과 세척한 후 100 °C에서 건조하고 550 °C에서 4시간 소성하여 구조유도 물질을 제거하였다. 0.1 N 질산암모늄 용액으로 나트륨 이온을 암모늄 이온으로 교환한 후 소성하여 H-형 UZM-9 제올라이트를 합성하였으며, 이를 'LTA 촉매'로 표기하였다.

LTA 촉매의 양이온 10%와 80%를 교환할 수 있는 양의 구리 이온

이 들어 있는 초산구리(Aldrich, 98%) 용액을 LTA에 가한 후 40 °C에서 24시간 이온 교환하였다. 여과하면서 씻은 후 건조하여 구리 이온 교환 촉매로 사용하였다. 제조한 촉매의 구리 이온 교환 백분율을 () 안에 써서 Cu(3.3)-LTA처럼 표기하였다.

질산 니켈(Junsei, 97%), 질산 코발트(Junsei, 97%), 염화 철(Junsei, 99%)의 0.001 M 수용액으로 구리 이온 교환과 같은 방법으로 니켈, 코발트, 철 이온을 교환한 LTA를 제조하였다. 40 °C에서 24시간 동안 이온 교환한 후 같은 방법으로 처리하여 전이금속 이온을 교환한 촉매를 만들었다. 전이금속 원소 기호 뒤의 () 안에 이온 교환 백분율을 표기하였다. 반복 처리하면 이온 교환도는 높아지지만, 전이금속 속에 따라 결정구조와 세공구조에 미치는 영향이 달라서 모든 전이금속 이온 교환은 1회만 시행하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

전자현미분석기(Electron probe micro analyzer: EPMA, Shimadzu, EPMA-1600)을 이용하여 촉매의 조성과 전이금속 이온의 교환 정도를 조사하였다. 전자 가속 전압은 15 kV이고, 분광 초점 넓이는 1 μm²이다. ZAF4 matrix 방법으로 오차를 보정하여 Si, Al, Cu, Ni, Co, Fe의 함량을 분석하였다.

고분해능 X-선 회절분석기(High resolution X-ray diffractometer, Rigaku, D/MAX Ultima)로 촉매의 X-선 회절(X-ray diffraction: XRD) 패턴을 그렸다. Ni-필터를 통과한 Cu Kα X-선을 사용하였으며, 40 kV와 40 mA에서 조작하였다.

SEM (Hitachi, S-4700)으로 입자 크기와 모양을 관찰하였다. 50개 이상의 측정 결과로부터 평균 입자 크기를 계산하였다.

자동 부피식 흡착량 측정 장치(Mirae SI, NanoPorosity-XQ)로 질소 흡착등온선을 그렸다. 250 °C에서 6시간 동안 시료를 진공으로 배기한 후 액체 질소 온도에서 질소 기체를 가하여 흡착량을 측정하였다.

전자스핀공명 분광기(Electron spin resonance spectrometer: ESR, JEOL JES-FA200)로 -100 °C에서 ESR 스펙트럼을 그렸다. 밸브가 결합되어 있어 공기와 차단할 수 있는 ESR 시료관에 촉매를 넣고 아르곤(신일가스, 99.999%)을 100 ml/min로 흘리면서 150 °C에서 2시간 처리한 후 상온으로 냉각하여 밸브를 잠그어 대기와 차단하였다. 9.17 GHz의 X 밴드 마이크로파를 시료에 조사하였으며, 피크의 g 값은 DPPH의 g 값(g=2.0036)과 비교하여 결정하였다.

X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS, VG MultiLab 2000)로 촉매의 표면 조성과 화학적 상태를 조사하였다. 300 W의 Mg Kα X-선을 사용하였고 각 원자의 결합 에너지는 C 1s (285.0 eV)를 기준으로 보정하였다.

자체 제작한 승온 탈착(Temperature programmed desorption: TPD) 실험 장치로 암모니아 승온 탈착곡선을 그렸다. 수분 함량을 보정한 촉매 0.1 g을 석영관 중앙에 충전한 후 550 °C에서 2시간 동안 100 ml/min의 헬륨(신일가스, 99.999%)을 흘리면서 활성화하였다. 150 °C로 냉각한 후 암모니아(한국특수가스, 99.999%)를 펄스로 주입하여 포화될 때까지 흡착시킨 후, 1시간 동안 헬륨을 흘려 물리흡착된 암모니아를 제거하였다. 10 °C/min 속도로 700 °C까지 촉매층 온도를 높이면서 탈착하는 암모니아를 질량분석기(Balzers, QMS200)로 검출하였다.

석영 스프링 저울이 설치된 중량식 흡착량 측정 장치로 1-뷰텐(동아, 99.9%)의 흡착 속도를 조사하였다. 촉매 0.1 g을 석영 바구니에 채운 후 300 °C에서 2시간 동안 배기하여 촉매를 활성화시켰다. 시

료를 30 °C로 냉각한 후 50 Torr의 1-뷰텐에 1시간 동안 노출시키면서 질량 증가량을 측정하고, 진공으로 배기하면서 질량 감소량을 결정하였다.

2-3. MTO 반응

MTO 반응은 상압 유동식 고정층 반응기로 조사하였다. 촉매 0.1 g을 외경이 1/2"인 석영관 가운데에 충전하고, 질소(신일가스, 99.9%)를 100 ml/min로 흘려주면서 550 °C에서 2시간 동안 활성화하였다. 4 °C로 유지하는 항온조(Jeo Tech, RBC-100)에 설치된 메탄올(Aldrich, 99.8%) 증발기에 질소 기류(17.8 ml/min)를 통과시켜 질소 기류에 희석된 메탄올을 촉매층에 공급하였다. 촉매층 온도는 350 °C이고, 공간 속도(weight hourly space velocity: WHSV)는 0.70 h⁻¹로 유지하였다. 생성물은 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector: FID)와 모세관 칼럼(Varian, CP-Volamine)이 장착된 기체 크로마토그래프(Donam Instrument, DS 6200)로 반응 시작 후 10분부터 분석하였다. 컬럼 온도는 50 °C에서 5분간 유지한 후 10 °C/min의 속도로 240 °C까지 승온하여 10분간 유지하였다. 디메틸에테르는 반응물로 간주하였으며, 소모된 메탄올 몰수를 공급한 메탄올 몰수로 나눈 백분율을 전환율로 정의하였다. 생성된 각 저급올레핀 몰수에 이의 탄소 수를 곱한 값을 공급한 메탄올 몰수로 나누어 구한 백분율을 각 저급올레핀의 비율로 나타내었다.

2-4. MTO 반응 중 촉매에 축적된 물질의 분석

¹³C NMR 분광기(¹³C solid magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectrometer: ¹³C solid MAS NMR, Varian, Unity Solid Inova WB 200 MHz system)로 반응 중 촉매 내에 축적된 물질의 스펙트럼을 그렸다. 반응관에 충전한 촉매 0.1 g에 100 ml/min 유속으로 아르곤(신일가스, 99.999%)을 흘려주면서 550 °C에서 2시간 동안 촉매를 활성화하였다. 350 °C로 온도를 내린 후 아르곤을 50 ml/min으로 흘려주면서 주사기 펌프로 ¹³C가 농축된 메탄올(methanol enriched with ¹³C: ¹³CH₃OH, Aldrich, ¹³C 99%)을 1.47 µl/min 속도(WHSV=0.70 h⁻¹)로 90분 동안 공급하였다. 아르곤만을 1시간 동안 더 흘려서 촉매에 남아있는 메탄올을 제거한 후 촉매를 회수하여, 바로 NMR rotor에 옮겨 담아 측정하였다.

전자스핀공명 분광기(Electron spin resonance spectrometer: ESR, JEOL JES-FA200)로 -100 °C에서 ESR 스펙트럼을 그렸다. 밸브가 결합되어 있어 공기와 차단할 수 있는 ESR 시료관에 촉매를 넣고 아르곤(신일가스, 99.999%)을 100 ml/min로 흘리면서 550 °C에서 2시간 활성화한 후 350 °C로 냉각하였다. MTO 반응 실험과 같은 조건으로 메탄올을 공급하여 30분 동안 반응시킨 후 밸브를 잠그어 대기 차단하였다. 9.17 GHz의 X 밴드 마이크로파를 시료에 조사하였고, 피크의 g 값은 DPPH의 g 값(g=2.0036)과 비교하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전이금속 이온 교환 LTA 촉매의 물리화학적 성질

구리, 니켈, 코발트, 철 이온을 교환한 전이금속 이온 교환 LTA의 XRD 패턴을 Fig. 1에 정리하였다. 제조한 LTA의 X선 회절 패턴은 문헌에 보고된 UZM-9의 패턴과 잘 일치하였다[22]. 전이금속 이온을 교환하여도 LTA 촉매의 X선 회절 패턴이 달라지지 않아서 이 정도의 전이금속 이온 교환은 결정구조에 미치는 영향이 없었다.

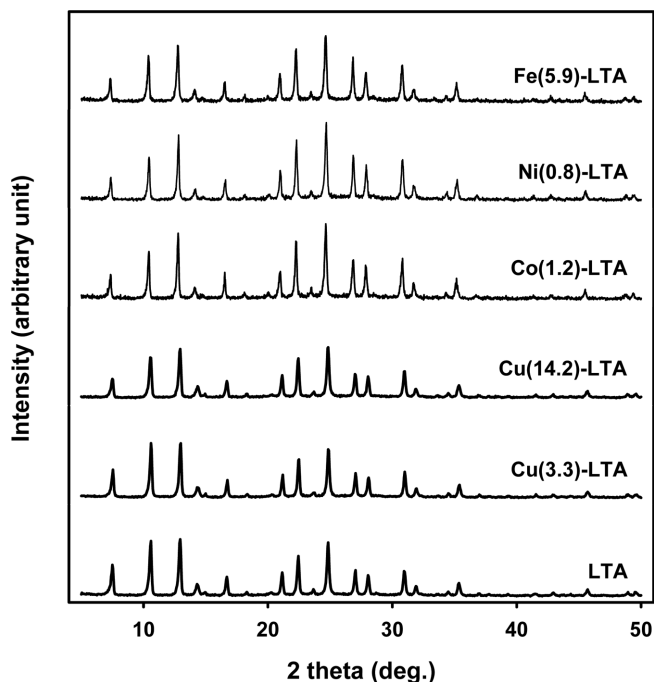


Fig. 1. XRD patterns of copper-exchanged LTA catalysts.

EPMA로 조사한 LTA의 Si/Al 몰 비는 2.8로 높지 않았다. LTA의 이온 교환 용량은 3.32 meq/g이며, 구리 이온의 교환도는 3.3%와 14.2%여서 구리 이온 교환 LTA의 이름을 Cu(3.3)-LTA와 Cu(14.2)-LTA로 표기하였다. 등지에 들어 있는 구리 이온의 개수가 Cu(3.3)-LTA에서는 0.08개, Cu(14.2)-LTA에서는 0.36개로 많지 않았다.

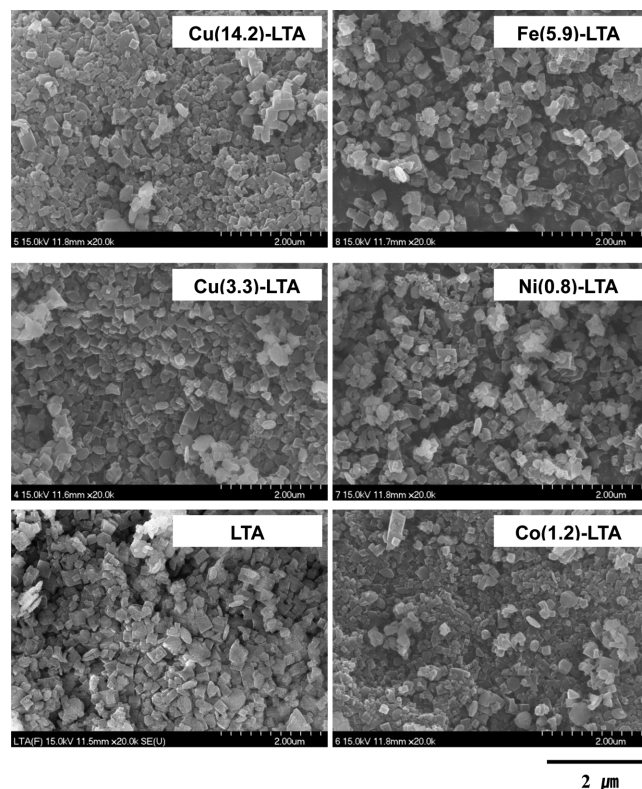


Fig. 2. SEM images of transition metal-exchanged LTA catalysts.

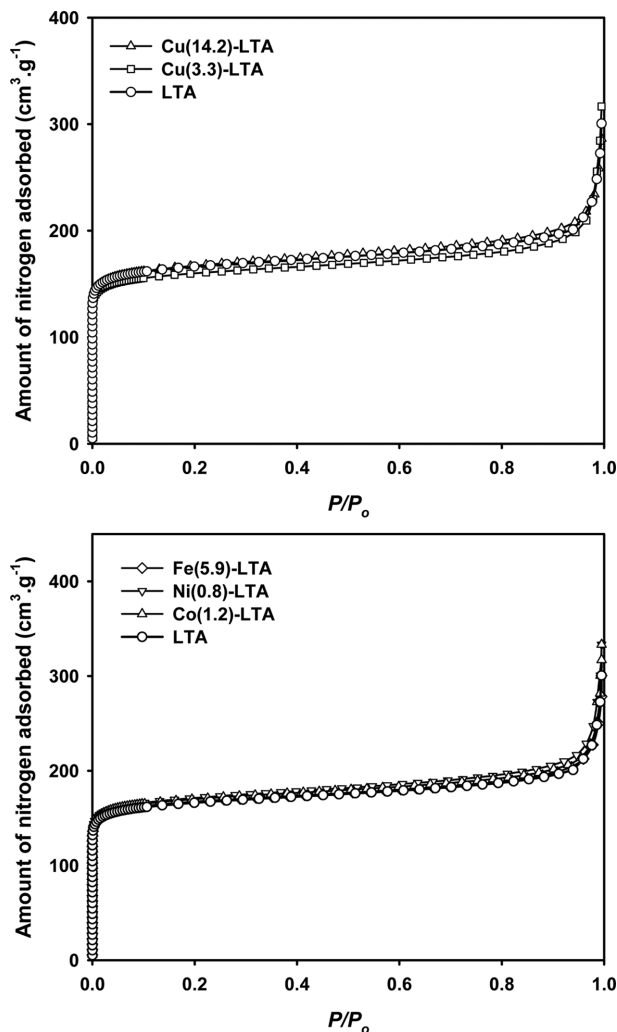


Fig. 3. Adsorption isotherms of nitrogen on transition metal-exchanged LTA catalysts.

Cu(14.2)-LTA에서는 10개 등지에 3~4개 구리 이온이 들어있는 셈이었다. 다른 전이금속 이온의 교환 정도도 상당히 낮아서 코발트 이온은 1.2%, 니켈 이온은 0.8%, 철 이온은 5.6% 교환되었다. 전이금속의 교환 정도를 () 안에 적어 촉매 이름을 Co(1.2)-LTA, Ni(0.8)-LTA, Fe(5.6)-LTA로 표기하였다.

전이금속 이온 교환 LTA의 SEM 사진을 Fig. 2에 보였다. LTA의 입자는 각진 알갱이로 모양이 일정하지 않았으며, 평균 크기는 약 0.2~0.4 μm 였다. 전이금속 이온을 교환하여도 모양에는 의미 있는 차이가 없었다.

전이금속 이온을 교환한 LTA에 대한 질소의 흡착등온선을 Fig. 3에 보였다. 흡착등온선은 모두 랭뮤어 형이다. 흡착등온선에 BET 식을 적용하여 구한 LTA, Cu(3.3)-LTA, Cu(14.2)-LTA의 표면적은 550~575 m^2/g 이고, Co(1.2)-LTA, Ni(0.8)-LTA, Fe(5.6)-LTA의 표면적도 575~590 m^2/g 으로 비슷하여 전이금속 이온을 교환하여도 세공구조는 달라지지 않았다.

구리 +2가 이온의 전자 배열은 d^9 구조이어서 ESR 분광법으로 담지 여부 및 분포 상태를 조사할 수 있다[23]. Cu-LTA의 ESR 스펙트럼을 Fig. 4에 비교하였다. 구리 이온이 들어 있지 않은 LTA에서는 아무런 신호가 나타나지 않으나 구리 이온이 교환된 LTA에서는 구

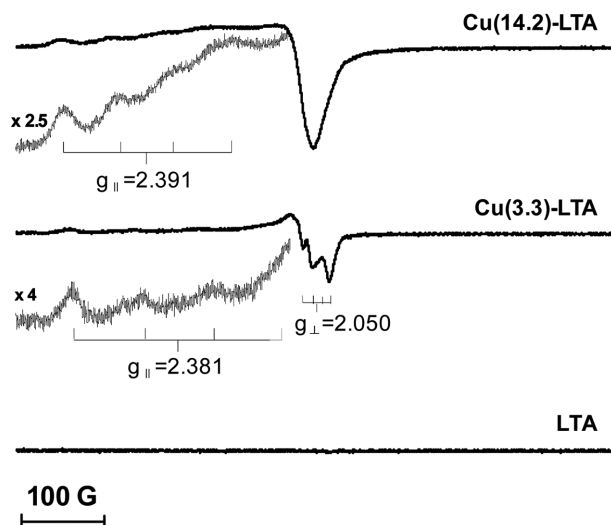


Fig. 4. ESR spectra of copper-exchanged LTA catalysts.

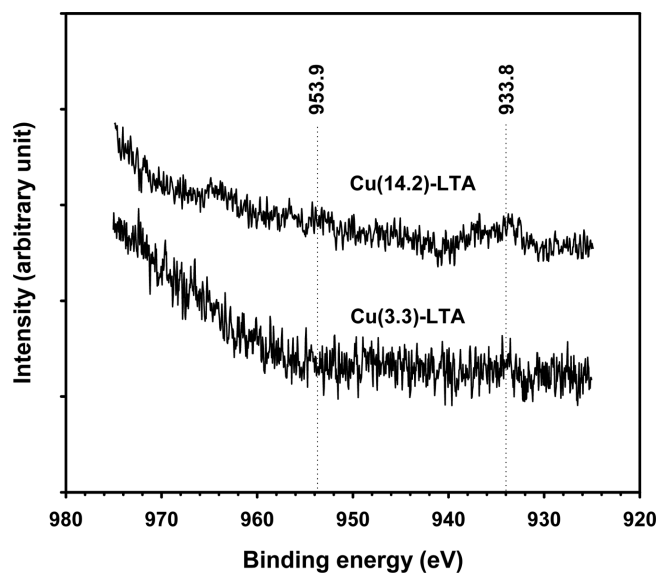
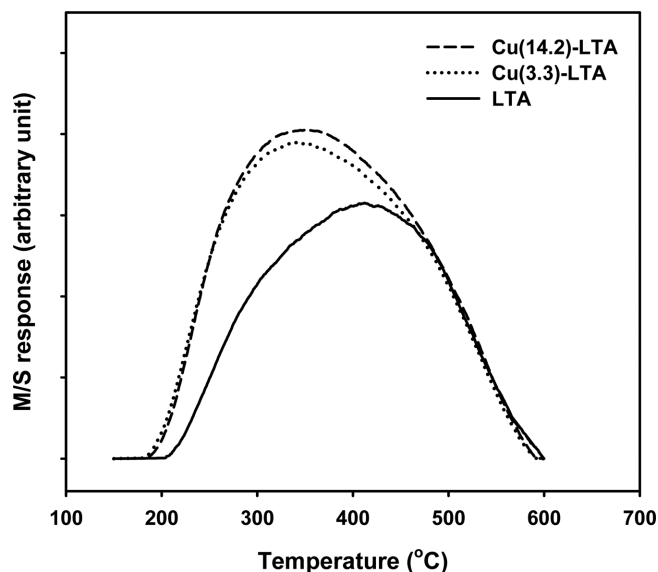


Fig. 5. XPS spectra of copper-exchanged LTA catalysts.

리 +2가 이온의 신호가 나타났다. Cu(3.3)-LTA에서는 $g_{||}$ 와 g_{\perp} 신호에서 모두 초미세구조가 나타나, 구리 이온의 교환도가 이보다 높은 Cu(14.2)-LTA에서는 g_{\perp} 신호에서 초미세구조가 나타나지 않았다. 구리 이온 교환도가 높아지면 ESR 신호가 커지나, 이온 교환도에 비례하지는 않았다. 구리 이온 교환 정도가 높은 Cu(14.2)-LTA에서는 스핀-스핀 상호작용으로 g_{\perp} 신호에서 초미세구조가 나타나지 않는다. Cu(3.3)-LTA에서는 구리 이온이 등지 당 0.1개 정도로 드물어서 구리 이온간 거리가 멀어 상호작용이 약하여 초미세구조가 뚜렷하다. Cu(14.2)-LTA에서는 등지 당 구리 이온이 0.4개로 아주 많음에도 구리 이온간 상호작용으로 ESR 스펙트럼이 달라졌다.

구리 이온이 교환된 Cu-LTA의 XPS 스펙트럼을 Fig. 5에 보였다. Cu(3.3)-LTA에서는 구리 이온의 피크가 나타나지 않았고, Cu(14.2)-LTA에서는 933.8 eV에서만 아주 약한 피크가 나타났다[24]. XPS 스펙트럼에서 구리 이온의 피크가 아주 약하여 구리 이온 대부분은 LTA 촉매의 등지 내에 들어 있다.


 Fig. 6. NH_3 -TPD profiles from copper-exchanged LTA catalysts.

구리 이온의 교환으로 LTA의 산성도가 달라진다. 구리 이온을 교환한 LTA의 암모니아 승온 탈착곡선을 Fig. 6에 보였다. LTA에서는 최고점 온도가 400 °C인 좌우대칭 탈착 피크가 나타난다. 구리 이온을 교환한 Cu(3.3)-LTA와 Cu(14.2)-LTA에서는 모양은 비슷하지만, 낮은 온도 쪽에서 탈착량이 더 많은 탈착 피크가 나타난다. 구리 이온을 교환하여도 강한 산점의 세기나 개수에는 영향이 없으나 약한 산점이 상당히 많아졌다. 구리 이온이 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 나 Cu^{2+} 로 존재하여 약한 산점을 생성한다.

구리 이온이 등지 내에 교환되어 있으면 이들이 부피를 점유하므로 흡착량은 줄어드나 흡착 속도는 달라지지 않는다. 반면, 등지 입구에 구리 이온이 분포되어 있으면 LTA 등지 입구가 줄어들어, 등지 입구와 크기가 비슷한 1-부텐의 흡착이 느려진다. 구리 이온을 교환한 Cu-LTA에 대한 1-부텐의 흡착곡선을 Fig. 7에 정리하였다. 구리

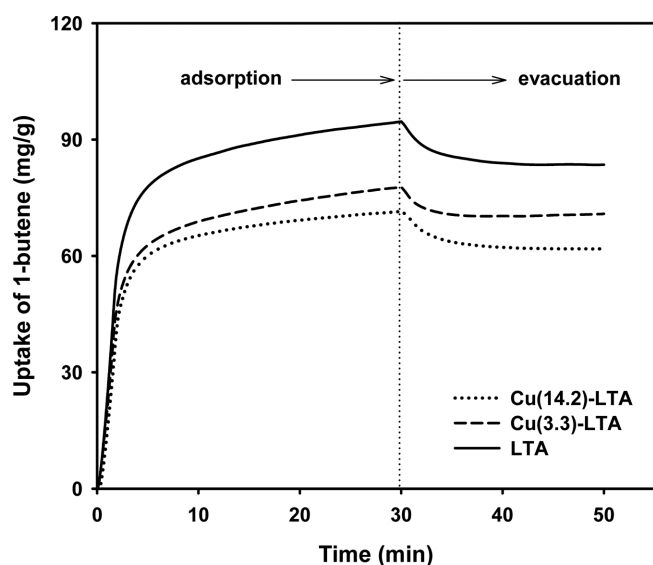


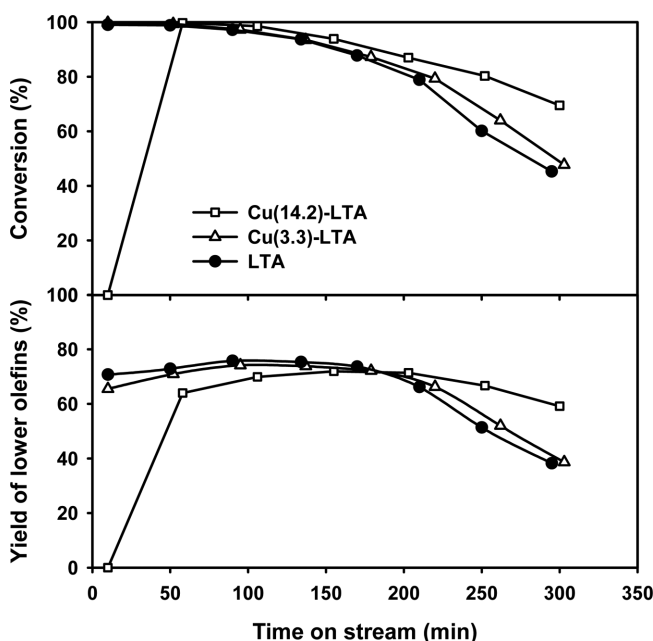
Fig. 7. Uptake curves of 1-butene on copper-exchanged LTA catalysts at 30 °C.

이온 교환으로 어느 촉매에서나 1-부텐의 흡착량이 줄어들었으나, 초기 흡착 속도는 구리 이온을 교환하여도 비슷하였다. 탈착 거동도 비슷하여 구리 이온과 1-부텐의 상호작용이 뚜렷하지 않았다. 1-부텐의 흡착 속도가 크게 달라지지 않았다는 점에서 구리 이온은 대부분 등지 입구가 아닌 등지 내에 교환되어 있다고 유추하였다. 흡착량이 줄어들었으므로 구리 이온 대부분은 XPS 스펙트럼에서 보듯이 등지 내에 분포한다.

3-2. MTO 반응

구리 이온 교환으로 MTO 반응에서 LTA의 거동이 달라졌다. LTA의 등지가 ERI나 CHA보다 커서 HexaMB 등 폴리메틸벤젠의 PAH로 전환반응이 쉬워 활성저하가 빠르므로 반응물 공급량을 낮은 조건에서 촉매의 활성저하 거동을 조사하였다. 전환율 곡선에서 볼 수 있듯이 구리 이온을 교환하면 LTA의 활성발현과 활성저하 거동이 달라진다(Fig. 8). LTA와 Cu(3.3)-LTA에서는 10분 후 전환율은 거의 100%이나 Cu(14.2)-LTA에서 0%였다. 그러나 50분이 지나면 모든 촉매에서 전환율이 거의 100%에 이르나, 100분 후부터는 전환율이 낮아지면서 활성이 저하된다. 구리 이온의 교환도가 낮은 Cu(3.3)-LTA에서는 LTA와 전환율 곡선이 비슷하였으나, 구리 이온이 상대적으로 많이 교환된 Cu(14.2)-LTA에서는 활성저하가 느렸다. 300분 근처에서는 LTA에서 전환율이 45%로 많이 낮아졌으나, Cu(14.2)-LTA에서는 전환율이 70%로 상당히 높게 유지되었다. 저급올레핀 수율 곡선도 전환율 곡선과 모양이나 감소 경향이 비슷하여 구리 이온 교환이 MTO 반응 경로에 미치는 영향은 나타나지 않았다.

구리, 코발트, 니켈, 철 등 전이금속 이온을 교환한 LTA에서 MTO 반응 결과를 Fig. 9에 보였다. 니켈과 철 이온을 교환한 Ni(0.8)-LTA, Fe(5.9)-LTA에서 활성저하 거동은 LTA에서 활성저하 거동과 비슷하였다. 그러나 코발트 이온을 교환한 Co(1.2)-LTA와 구리 이온을 교환한 Cu(14.2)-LTA에서는 50분 이후에서부터 활성을 보였으나 활성저하는 상당히 억제되었다. 코발트와 니켈 이온의 교환 정도가 매우


 Fig. 8. Methanol conversion and yield of lower olefins in MTO reaction over copper-exchanged LTA catalysts at 350 °C and $\text{WHSV}=0.7 \text{ h}^{-1}$.

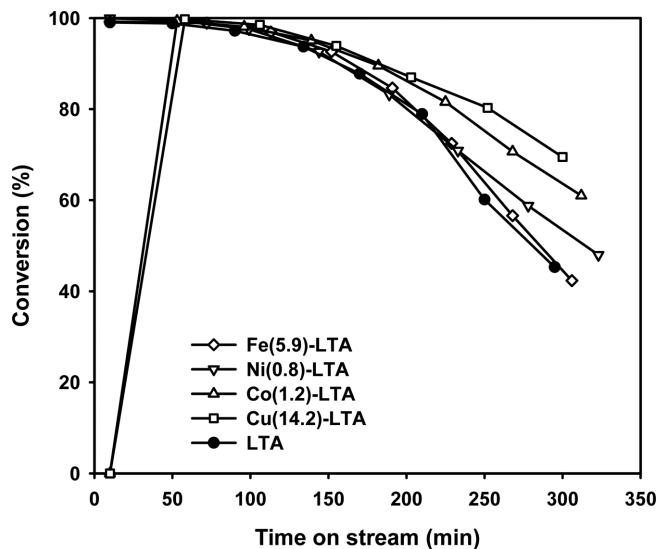


Fig. 9. Methanol conversion in MTO reaction over transition metal-exchanged LTA catalysts at 350 °C and WHSV=0.7 h⁻¹.

낮아 전이금속 이온의 교환 효과를 정량적으로 비교하기는 어렵지만, 구리 이온을 교환한 촉매에서 활성저하 억제 효과가 가장 컸다. 코발트 이온은 1% 정도밖에 교환되지 않았는데도 활성저하 억제 효과가 커서 코발트 이온을 많이 교환하면 활성저하 효과가 크리라 기대된다. 반면 철 이온은 5.9% 교환되었는데도 활성저하 억제 효과가 없어서 전이금속 종류에 따른 차이가 컸다. 이들 전이금속 이온은 크기가 비슷함에도 금속 종류에 따라 이온 교환 효과가 크게 다른 것은 HexaMB 등 폴리메틸벤젠인 활성중간체와 전이금속 이온 간 상호작용 때문으로 볼 수 있다[20]. 활성저하 억제 효과가 큰 Cu(14.2)-LTA와 Co(1.2)-LTA에서는 강한 상호작용으로 활성저하가 느려졌지만, 활성중간체의 반응성이 약하기 때문에 반응 초기에 MTO 반응이 진행되지 않았다. 구조가 유지되는 조건에서 전이금속 이온 교환도를

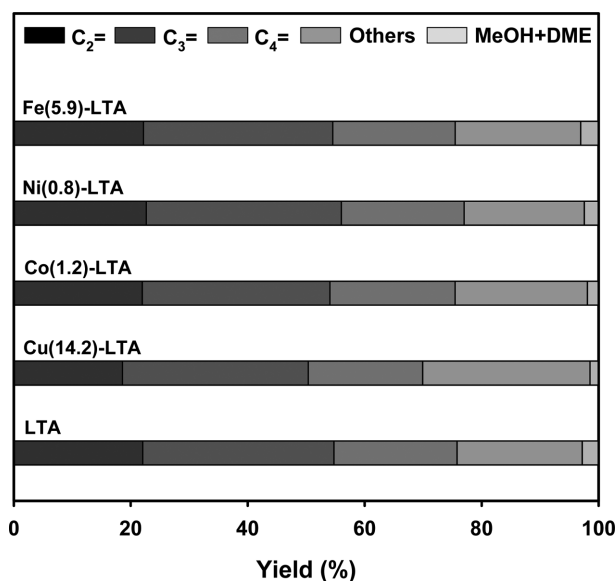


Fig. 10. Product compositions in MTO reaction over transition metal-exchanged LTA catalysts at 350 °C and WHSV=0.7 h⁻¹ and product compositions obtained at 90 min.

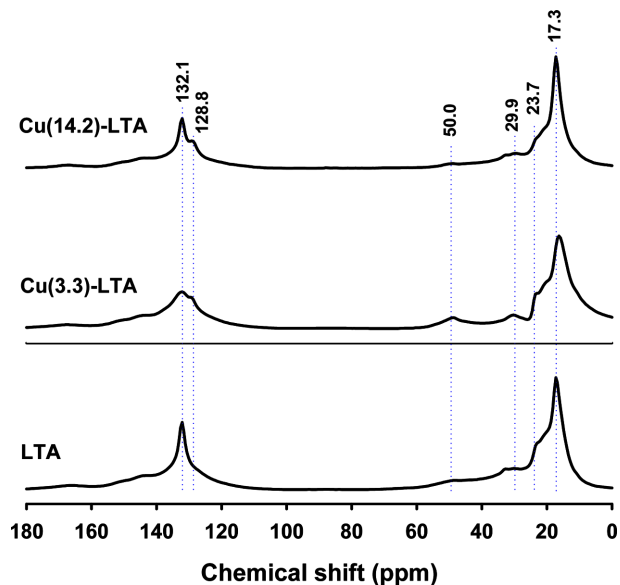


Fig. 11. ¹³C NMR of copper-exchanged LTA catalysts used in the MTO reaction of ¹³CH₃OH at 350 °C and WHSV=0.7 h⁻¹ for 90 min.

높여 전이금속의 종류에 따른 기능 차이를 추가로 조사할 예정이다.

전환율이 높은 90분대에서 전이금속 이온 교환 촉매의 생성물에 대한 선택성을 비교하였다. 촉매 종류에 따라 생성물 분포가 다르지 않았다(Fig. 10). 어느 촉매에서나 프로필렌의 수율이 가장 높았으며, 구리 이온 교환 Cu(14.2)-LTA에서 C₄= 수율이 조금 낮았다. 구리 이온 교환으로 폴리메틸벤젠이 안정화되어 긴 탄화수소 가지가 생성되기 어려워 C₄=의 수율이 낮다.

¹³C가 농축된 ¹³CH₃OH의 MTO 반응에 90분간 사용한 구리 이온 교환 촉매의 ¹³C Solid MAS NMR 스펙트럼을 Fig. 11에 보였다. LTA에서는 HexaMB의 메틸기 탄소와 벤젠 고리 탄소에 대응하는 탄소 피크가 각각 17.3과 132.1 ppm에서 뚜렷이 나타나서 MTO 반응 중 LTA 등지 내에 HexaMB가 생성되었음을 보여준다[25]. 구리 이온을 교환한 Cu(3.3)-LTA와 Cu(14.2)-LTA에서도 같은 위치에서 탄소 피크가 나타나, 메틸기 탄소보다 벤젠 고리 탄소의 132.1 ppm 피크가 작다. 이와 함께 조금 옆에서 다른 피크가 같이 나타나는데, 이는 구리 이온이 교환된 LTA 등지 내에서 HexaMB 등 폴리메틸벤젠이 구리 이온과 상호작용하면서 화학적 상태가 조금 달라지기 때문으로 추측한다. 모든 촉매에서 50 ppm과 20~40 ppm에서 작은 피크가 나타난다. 50 ppm에서 나타나는 작은 피크는 반응하지 않고 남아있는 메탄올의 탄소에 기인하며, 20~40 ppm에서 나타나는 작은 피크는 방향족화합물에 치환된 알킬기에 해당한다[11].

CHA 골격구조의 SAPO-34에서 MTO 반응의 활성중간체는 HexaMB라고 확인되었다[15,26-29]. 그러나 촉매의 산점에서 생성된 HexaMB가 겔까지 알킬화와 짜내기 반응을 통해 저급올레핀을 생성하므로, 이들의 실제 상태는 산점에서 양성자를 받은 양이온 라디칼이어야 한다[30]. 폴리메틸벤젠 양이온 라디칼은 ESR 분광법으로 소량이라도 검출할 수 있으며, 초미세구조로부터 치환된 메틸기 개수와 치환 위치를 유추할 수 있다. MTO 반응에 30분간 사용한 LTA의 ESR 스펙트럼을 Fig. 12에 보였다. g=2.002를 기준으로 좌우 대칭인 ESR 스펙트럼이 나타나며, 아주 약하긴 하지만 초미세구조도 관찰할 수 있다. 확인할 수 있는 피크는 7개이며, 피크 간격이 일정하여

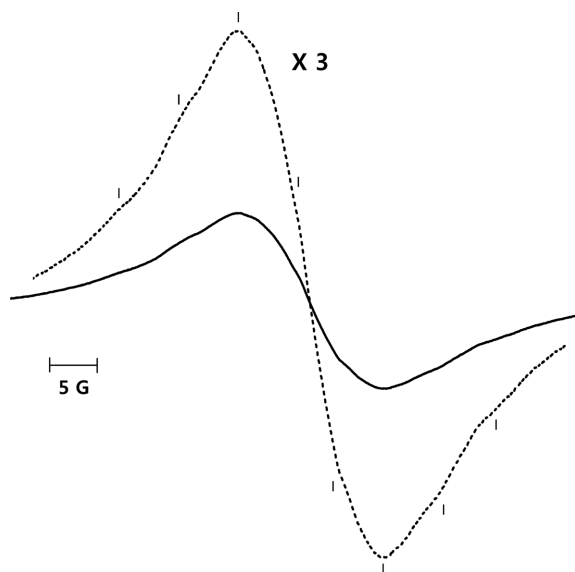


Fig. 12. ESR spectrum of polymethylbenzenium cation radicals generated in the LTA catalyst in the MTO reaction at 350 °C and WHSV=0.7 h⁻¹ for 30 min.

메틸기가 여러 개 치환된 벤젠일 가능성이 높다. 그러나 초미세구조 분리 상수가 4.5 G로 SAPO-34의 HexaMB 양이온 라디칼의 6.3 G 보다 상당히 작아서 이의 화학적 상태를 확정하기는 어려웠다. MTO 반응 중 LTA 촉매에서도 유기 양이온 라디칼이 관찰되므로, HexaMB를 비롯한 폴리메틸벤젠 양이온 라디칼이 생성되어 활성중 간체로 작용함을 확인할 수 있었다[30].

4. 결 론

전이금속 이온을 교환한 LTA의 XRD 회절 패턴과 질소 흡착등온선은 교환 전과 의미 있는 차이가 없어서 전이금속 이온 교환이 결정구조와 세공구조에 미치는 영향은 뚜렷하지 않다. XPS 스펙트럼에서 구리 이온 피크가 아주 약하고, 1-뷰텐의 흡착곡선에서 흡착량은 줄어드나 속도는 느려지지 않아서 구리 이온은 등지 입구보다 등지 내에 분포한다고 추론하였다. LTA에 구리 이온을 교환하여도 강한 산점은 줄어들지 않으며, 약한 산점은 더 많아졌다.

구리, 코발트, 니켈, 철 전이금속 이온을 교환한 촉매의 MTO 반응에서 코발트와 구리 이온을 교환한 촉매에서 활성저하가 느렸다. 전이금속 이온과 활성중간체인 폴리메틸벤젠이 상호작용하여 이들의 안정성이 커지므로 PAH로 추가 고리화축합 반응이 억제되어 활성저하가 느리다고 설명하였다.

감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원 사업으로 수행한 연구입니다(2009-0094055).

참고문헌

1. Stocker, M., "Methanol-to-Hydrocarbons: Catalytic Materials

- and Their Behavior," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 3-48(1999).
2. Keil, F. J., "Methanol-to-Hydrocarbons: Process Technology," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 49-66(1999).
3. Sanfilippo, D. and Miracca, I., "Dehydrogenation of Paraffins: Synergies between Catalyst Design and Reactor Engineering," *Catal. Today*, **111**, 133-139(2006).
4. Mier, D., Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Olazar, M. and Bilbao, J., "Synergies in the Production of Olefins by Combined Cracking of n-Butane and Methanol on a HZSM-5 Zeolite Catalyst," *Chem. Eng. J.*, **160**, 760-769(2010).
5. Chen, J. Q., Bozzano, A., Glover, B., Fuglerud, T. and Kvisle, S., "Recent Advancements in Ethylene and Propylene Production using the UOP/Hydro MTO Process," *Catal. Today*, **106**, 103-107(2005).
6. Olsbye, U., Svelle, S., Bjørgen, M., Beato, P., Janssens, T. V. W., Joensen, F., Bordiga, S. and Lillerud, K. P., "Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5810-5831(2012).
7. Jacobs, P. A. and Martens, J. A., "Exploration of the Void Size and Structure of Zeolites and Molecular Sieves using Chemical Reactions," *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1329-1338(1986).
8. Wilson, S. and Barger, P., "The Characteristics of SAPO-34 Which Influence the Conversion of Methanol to Light Olefins," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 117-126(1999).
9. Chen, D., Moljord, K., Fuglerud, T. and Holmen, A., "The Effect of Crystal Size of SAPO-34 on the Selectivity and Deactivation of the MTO Reaction," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 191-203(1999).
10. Song, W., Fu, H. and Haw, J. F., "Selective Synthesis of Methyl-naphthalenes in HSAPO-34 Cages and Their Function as Reaction Centers in Methanol-to-Olefin Catalysis," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12839-12843(2001).
11. Song, W., Haw, J. F., Nicholas, J. B. and Heneghan, C. S., "Methylbenzenes Are the Organic Reaction Centers for Methanol-to-Olefin Catalysis on HSAPO-34," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10726-10727(2000).
12. 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).
13. Lesthaeghe, D., Horré, A., Waroquier, M., Marin, G. B. and Speybroeck, V. V., "Theoretical Insights on Methylbenzene Side-Chain Growth in ZSM-5 Zeolites for Methanol-to-Olefin Conversion," *Chem. Eur. J.*, **15**, 10803-10808(2009).
14. Lee, H. S., Lee, Y., Park, S.-S., Chae, H.-J., Jeong, S.-Y. and Lee, D. H., "Hydrodynamic Characteristics of Cold-Bed Circulating Fluidized Beds for the Methanol to Olefins Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 1328-1332(2010).
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., Lee, J. Y., Kim, K. S., Hong, S. B. and Seo, G., "Effect 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).
17. Kang, M. and Inui, T., "Effect of Decrease in Number of Acid Sites Located on the External Surface of Ni-SAPO-34 Crystal-

- line Catalyst by the Mechanochemical Method," *Catal. Lett.*, **53**, 171-176(1998).
18. 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 Process. Technol.*, **83**, 203-218(2003).
19. Hereijgers, B. P. C., Bleken, F., Nilsen, M. H., Svelle, S., Lillerud, K.-P., Bjørgen, M., Weckhuysen, B. M. and Olsbye, U., "Product Shape Selectivity Dominates the Methanol-to-Olefin (MTO) Reaction over H-SAPO-34 Catalysts," *J. Catal.*, **264**, 77-87(2009).
20. 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).
21. Lewis, G. J., Miller, M. A., Moscoso, J. G., Wilson, B. A., Knight, L. M. and Wilson, S. T., "Experimental Charge Density Matching Approach to Zeolite Synthesis," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **154A**, 364-372(2004).
22. <http://www.iza-structure.org/database>, Data Base of Zeolite Structure.
23. Carl, P. J. and Larsen, S. C., "Variable-Temperature Electron Paramagnetic Resonance Studies of Copper-Exchanged Zeolites," *J. Catal.*, **182**, 208-218(1999).
24. M'Ramadj, O., Zhang, B., Li, D., Wang, X. and Lu, G., "Catalytic Combustion of Methane over High Copper-Loading ZSM-5 Catalysts," *J. Natur. Gas Chem.*, **16**, 258-265(2007).
25. Fu, H., Song, W. and Haw, J. F., "Polycyclic Aromatic Formation in HSAPO-34 during Methanol-to-Olefin Catalysis: *ex situ* Characterization after Cryogenic Grinding," *Catal. Lett.*, **76**, 89-94(2001).
26. Haw, J. F., Song, W., Marcus, D. M. and Nicholas, J. B., "The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis," *Acc. Chem. Res.*, **36**, 317-326(2003).
27. Arstad, B. and Kolboe, S., "The Reactive of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8137-8138(2001).
28. Sassi, A., Wildman, M. A., Ahn, H. J., Prasad, P., Nicholas, J. B. and Haw, J. F., "Methylbenzene Chemistry on Zeolite HBeta: Multiple Insights into Methanol-to-Olefin Catalysis," *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2294-2303(2002).
29. Olsbye, U., Bjørgen, M., Svelle, S., Lillerud, K.-P. and Kolboe, S., "Mechanistic Insight into the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction," *Catal. Today*, **106**, 108-111(2005).
30. Kim, S. J., Jang, H.-G., Lee, J. K., Min, H.-K., Hong, S. B. and Seo, G., "Direct Observation of Hexamethylbenzenium Radical Cations Generated during Zeolite Methanol-to-Olefin Catalysis: an ESR Study," *Chem. Commun.*, **47**, 9498-9500(2011).