

다양한 입자크기와 산성도를 지닌 MTT 제올라이트의 합성 및 촉매특성 연구

박성준 · 장희구 · 조성준[†]

전남대학교 화학공학부
61186 광주광역시 북구 용봉로 77
(2018년 3월 25일 접수, 2018년 5월 5일 수정본 접수, 2018년 5월 16일 채택)

Synthesis and Catalytic Performance of MTT Zeolites with Different Particle Size and Acidity

Sung Jun Park, Hoi-Gu Jang and Sung June Cho[†]

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea
(Received 25 March 2018; Received in revised form 5 May 2018; accepted 16 May 2018)

요 약

다양한 Si/Al 몰비를 지닌 MTT 제올라이트를 합성하여 methanol-to-olefin(MTO) 반응에서 촉매의 산성도가 미치는 영향을 조사하였다. Si/Al 몰비를 조절하기 위해 *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,3-디아미노프로판을 구조유도물질(SDA)로 사용하였으며, 알루미늄나트륨의 함량을 달리하여 $20\text{SiO}_2 : 30\text{SDA} : x (=0.25\sim 1.25)\text{NaAlO}_2 : 2\text{NaOH} : 624\text{H}_2\text{O}$ 조성으로 모액을 제조한 후 433 K에서 4일 동안 수열 합성하였다. 알루미늄나트륨의 함량이 감소함에 따라 MTT 제올라이트의 입자 크기가 증가하였으며 또한 산점의 양도 감소하였다. 제조한 MTT 제올라이트의 촉매 활성을 평가하기 위해 673 K에서 공간속도(WHSV)가 1.2 h^{-1} 인 조건으로 MTO 반응을 수행한 결과, Si/Al 몰비가 24인 H-MTT (1.00Al) 촉매가 900분까지 90% 이상의 전환율을 유지함을 확인하였다.

Abstract – The influence of acidity in MTT zeolite of different Si/Al molar ratio's on the catalyst activity in methanol-to-olefin (MTO) reaction has been investigated. The Si/Al ratio was controlled with the Al content in the gel when *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,3-diaminopropane was used as a structure directing agent (SDA). The gel composition was controlled to $20\text{SiO}_2 : 30\text{SDA} : x (=0.25\sim 1.25)\text{NaAlO}_2 : 2\text{NaOH} : 624\text{H}_2\text{O}$, which was subject to the hydrothermal synthesis at 433 K for 4 days. As the composition of sodium aluminate decreased, the particle size of MTT zeolite increased, and also the amount of acid sites decreased. To investigate the catalytic performance, MTO reaction was carried out at 673 K with 1.2 h^{-1} WHSV. It was found that the H-MTT (1.00Al) catalyst with a Si/Al molar ratio of 24 maintained the methanol conversion over 90% for 900 min.

Key words: MTT zeolite, Particle size, Acidity, MTO reaction

1. 서 론

제올라이트는 실리콘과 알루미늄이 산소와 정사면체 구조를 이루는 결정성 알루미늄실리케이트(crystalline aluminosilicate)이다. 제올라이트는 골격구조에 따라 다양한 세공구조와 더불어 Si/Al 몰비를 조절함으로써 산성도를 지닌 촉매로써 이용되었다[1,2]. 1960년대 석유화학공정 촉매로써 HY 제올라이트가 사용된 것을 시작으로 다양한 구조를 지닌 제올라이트가 제조 연구 개발되었으며 이후 접촉분해공정, 이성질화공정, 알킬화공정 등 화학공정에 사용되었다[3-5].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjcho@chonnam.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1970년대 1, 2차 석유파동 이후 석탄이나 천연가스로부터 합성된 메탄올을 가솔린으로 제조하는 methanol-to-gasoline (MTG)공정이 발표되었다[6,7]. MTG 공정에는 Mobil사에서 합성한 ZSM-5 (MFI) 제올라이트가 사용되었으며, ZSM-5 제올라이트는 $5.3\times 5.5\text{\AA}$ 크기의 산소 원자 10개로 이루어진 중간 세공이 3차원으로 교차하는 구조를 가짐으로써 $\text{C}_5\sim\text{C}_6$ 이상의 올레핀과 방향족 탄화수소의 선택도가 높다. 메탄올로부터 경질 올레핀을 합성하는 methanol-to-olefin (MTO) 공정에서는 SAPO-34 (CHA) 제올라이트가 주로 사용되고 있다. SAPO-34 제올라이트는 $3.8\times 3.8\text{\AA}$ 크기의 산소 원자 8개로 이루어진 작은 세공과 등지를 갖는 3차원적인 구조를 가지고 있으며 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 경질올레핀의 선택도가 높다[8-10]. MTG, MTO 등 메탄올로부터 탄화수소를 합성하는 methanol-to-hydrocarbon (MTH) 공정에서 제올라이트의 세공입구 크기와 구조로 인하여 생성물 분포가 달라지는 형상선택성이 중요하며, 우수한 촉매수명을

위하여 적당한 입자크기와 산성도를 가지고 있어야 한다[11,12].

ZSM-23 (MTT) 제올라이트는 1976년에 Plank 등이 피롤리딘 (Pyrrolidine)을 구조유도물질로 사용하여 처음으로 합성하였으며, 이후 구조유도물질로써 디메틸포름아마이드(*N,N*-dimethylformamide), 이소프로필아민(isopropylamine), 다이콧-7(Diquat-7) 등이 이용되었다[13-16]. MTO 반응에서 MTT 제올라이트는 10개의 산소 고리로 이루어진 $4.5 \times 5.2 \text{ \AA}$ 크기의 중간 세공으로 인하여 C_5 - C_6 이상의 생성물 선택도가 높고, 세공의 교차점이 없는 1차원 구조로서 방향족의 생성이 제한된다[9,17-20].

Liu[21] 등은 이소프로필아민을 구조유도물질로써 사용하여 알칼리물질의 조성을 조절함으로써 30~75 범위의 Si/Al 몰비를 지닌 ZSM-23을 합성하였다. Si/Al 몰비가 30 이하로 낮으면 ZSM-5와 ZSM-35가 합성되었으며 75 이상으로 높아지면 α -cristobalite 또는 quartz가 얻어졌다. Lee [22] 등은 *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,3-디아미노프로판과 *N,N,N',N',2,2*-헥사메틸프로판-1,3-디아민(*N,N,N',N',2,2*-hexamethylpropane-1,3-diamine)을 혼합구조유도물질로 사용하여 MFI와 MTT 제올라이트를 합성하였다. 특히 구조유도물질의 비율을 조절함으로써 MTT 제올라이트의 입자 모양을 막대모양 이외에도 MFI 제올라이트와 유사한 모양으로 합성하였다. Molino [23] 등은 다양한 구조유도물질을 사용하여 입자크기를 50~1000 nm 범위로 제어된 ZSM-23을 합성한 후, 입자크기가 MTO 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 다이콧-7을 구조유도물질로 사용하여 합성한 50 nm 크기의 ZSM-23 촉매는 673 K, 공간속도 2 h^{-1} 조건에서 20시간 동안 메탄올 전환율 90% 이상의 활성을 보여주었다.

본 연구에서는 Si/Al 몰비가 다른 MTT 제올라이트를 합성하여 촉매의 산성도가 반응 활성에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,3-디아미노프로판을 구조유도물질로 사용하였으며, 알루미늄산나트륨의 함량을 조절하여 다른 Si/Al 비를 지닌 MTT 제올라이트를 합성하였다. 합성된 MTT 제올라이트는 X-선 회절법(X-ray Diffraction, XRD), 주사전자현미경(Scanning electron Microscopy, SEM), 질소 흡탈착 등온선, 암모니아 승온탈착(NH_3 -Temperature Programmed Desorption, NH_3 -TPD)를 사용하여 분석하였으며, MTO 반응을 통해 산성도에 따른 촉매 성능을 평가하였다[24,25].

2. 실험

2-1. 촉매 제조

N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-디아미노프로판(*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-diaminopropane: TMPD, TCI, 98%)을 구조유도물질로 사용하여 MTT 제올라이트를 합성하였다. 실리카와 알루미늄 원료는 각각 Ludox AS-40 (Aldrich, 40%)와 알루미늄산나트륨(Aldrich, Al_2O_3 : 50~56%, Na_2O : 37~45%)을 사용하였으며, 수산화나트륨(Daejung, 97%)을 알칼리 물질로 사용하였다. 합성 모액은 실리카와 구조유도물질을 혼합한 용액을 알루미늄산나트륨과 수산화나트륨을 물에 녹인 용액에 첨가한 후 2시간 동안 교반하여 제조하였다. 이때 알루미늄산나트륨의 함량을 조절하였으며, 모액의 조성은 $20\text{SiO}_2 : 30\text{SDA} : x(=0.25 \sim 1.25)\text{NaAlO}_2 : 2\text{NaOH} : 624\text{H}_2\text{O}$ 이었다. 합성 모액은 4일 동안 433 K에서 수열 합성하였다. 수열 합성된 시료는 여과를 한 후 증류수로 세척하였으며, 373 K 오븐에서 12시간 이상 건조한 후 823 K에서 6시간 동안 소성하여 구조유도물질을 제

거하였다. 소성한 시료는 1 M 질산암모늄 용액으로 353 K에서 2시간 동안 암모늄 이온으로 교환한 후 823 K에서 소성하여 H-형으로 교환하였으며, 알루미늄산나트륨 함량을 'x'로 나타내어 H-MTT (xAl)로 명명하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

합성한 H-MTT 제올라이트의 결정 구조는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, D/MAX Ultima III)를 사용하여 확인하였다. X-선은 Cu K α ($\lambda_1=1.5046 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1.5441 \text{ \AA}$)를 사용하였으며 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA였다. X-선 회절 패턴은 2~50° 범위에서 0.02° 간격으로 측정하였으며, 회절실험은 평판형 시료측정법으로 수행하였다.

입자크기와 모양은 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-4700)으로 확인하였으며, Si/Al 비는 SEM에 부착된 에너지분산형 분광분석기(EDX, Hitachi, EX-200)로 확인하였다. 제올라이트의 비표면적 등 세공 특성은 부피식 흡착장치(Micromeritics, ASAP2020)로 측정한 질소 흡착등온선에서 조사하였다.

촉매의 산성도는 질량분석기(BEL Mass, BEL Japan)가 장착된 승온탈착 실험 장비(TPD, BEL Japan, BEL-CAT)를 사용하여 얻은 암모니아 승온 탈착 곡선에서 조사하였다[26]. 촉매 0.05 g을 773 K에서 1시간 동안 헬륨가스(Daedeok, 99.999%)를 흘리면서 활성화하였다. 323 K로 냉각한 시료에 암모니아가스(Daedeok, 1000 ppm NH_3/He balance gas)를 포화될때까지 흡착시킨 후, 1시간 동안 헬륨 가스를 흘리면서 물리 흡착된 암모니아를 제거하였다. 50 ml/min 헬륨 기류에서 10 K/min 속도로 1073 K까지 온도를 증가시키면서 탈착되는 암모니아 농도를 질량분석기로 분석하였다.

2-3. MTO 반응

MTO 반응은 석영필터디스크(size: $\Phi 10 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$, nominal max. pore size: 40~100 μm)가 삽입된 외경이 1/2 inch의 석영관으로 구성된 고정층 반응기에 촉매 0.1 g을 충전하여 상압에서 수행하였다. 공기를 50 ml/min으로 흘려주면서 823 K에서 1시간 동안 활성화한 촉매를 673 K로 냉각한 후 메탄올을 주입하였다. 메탄올(Aldrich, 99.8%)은 285 K로 유지된 항온조(Daewon Science, DS-250WL2)에 설치된 증발기를 30 ml/min으로 통과하는 헬륨기류에 희석하여 촉매층에 공급하였다[19]. 반응은 673 K에서 1.2 h^{-1} 의 공간속도(weight hourly space velocity: WHSV)를 유지하며 진행하였고, 생성물은 불꽃 이온화 검출기(FID)와 모세관 컬럼(Agilent, HP-PLLOT Q, 30 m \times 0.32 mm)이 장착된 기체크로마토그래프(Agilent, HP6890)를 사용하여 분석하였다. 메탄올의 전환율은 소모된 메탄올 몰수를 공급한 메탄올 몰수로 나누어 계산하였으며, 이 때 검출된 디메틸에테르는 반응물로 간주하였다. 생성물의 수율은 생성물의 몰수에 각각의 탄소 수를 곱한 값을 공급한 메탄올 몰수로 나누어 계산하였다[27].

2-4. MTO 반응에 사용한 촉매 분석

MTO 반응 후 촉매 내에 침적되어 있는 탄소 함량은 열중량분석기(TGA, Scinco, N-1000)를 사용하여 상온에서 1173 K까지 승온하면서 측정한 중량 감소 곡선에서 계산하였다. 또한 산점과 침적된 탄소의 상관관계를 조사하기 위하여 전자스핀공명 분광기(ESR, JEOL, JES-FA200)를 사용하여 상온에서 ESR 스펙트럼을 측정하

였다. 9.17 GHz의 X 밴드 마이크로파를 시료에 조사하였으며, 피크의 g 값은 DPPH의 g 값($g=2.0036$)과 비교하여 결정하였다[28].

3. 결과 및 고찰

3-1. H-MTT 제올라이트의 물리화학적 성질

합성 모액의 조성에서 알루미늄산나트륨의 함량을 0.25에서 1.25 까지 달리하여 합성한 촉매의 XRD 측정결과를 Fig. 1에 정리하였다. 합성에 사용한 알루미늄산나트륨의 함량과 관계없이 모든 H-MTT 촉매는 문헌에 보고된 것과 잘 일치하는 MTT 구조의 회절패턴을 보였다[22]. 다만, 알루미늄산나트륨을 0.25로 조절하여 합성한 H-MTT (0.25Al)의 회절패턴(Fig. 1(e))에서는 MTT 제올라이트와 α -cristobalite에 해당하는 회절 피크가 동시에 나타나 두 제올라이트가 섞인 혼

합물이 생성되었음을 알 수 있다[29].

수열합성에 사용된 알루미늄산나트륨의 함량은 MTT 제올라이트의 입자 크기와 모양에 큰 영향을 미친다. Fig. 2에 보인 SEM 사진에서 H-MTT (1.25Al)는 크기가 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 인 입자가 형성되었음을 확인할 수 있다. 알루미늄산나트륨 함량이 감소할수록 입자는 점점 커지고, H-MTT (0.50Al)에서는 약 $1.4\ \mu\text{m}$ 인 입자가 형성되었다. 즉 알루미늄산나트륨의 함량이 감소할수록 생성되는 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 그러나 알루미늄산나트륨의 함량이 아주 적은 H-MTT (0.25Al)의 경우에는 입자 모양과 크기가 불규칙한 형상을 보였다. 따라서 이 연구의 합성 조건에서는 알루미늄산나트륨의 함량이 0.50 이상인 조건에서 순수한 MTT 구조를 얻을 수 있었다.

Fig. 3의 질소 흡탈착 등온선 결과로부터 미세세공이 잘 발달된

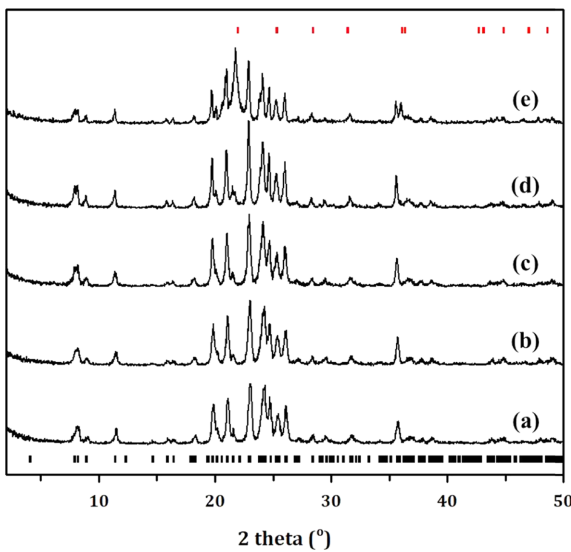


Fig. 1. XRD patterns of MTT zeolites with different Al composition: (a) H-MTT (1.25Al), (b) H-MTT (1.00Al), (c) H-MTT (0.75Al), (d) H-MTT (0.50Al) and (e) H-MTT (0.25Al). The black and red sticks represent the MTT and α -cristobalite phase, respectively.

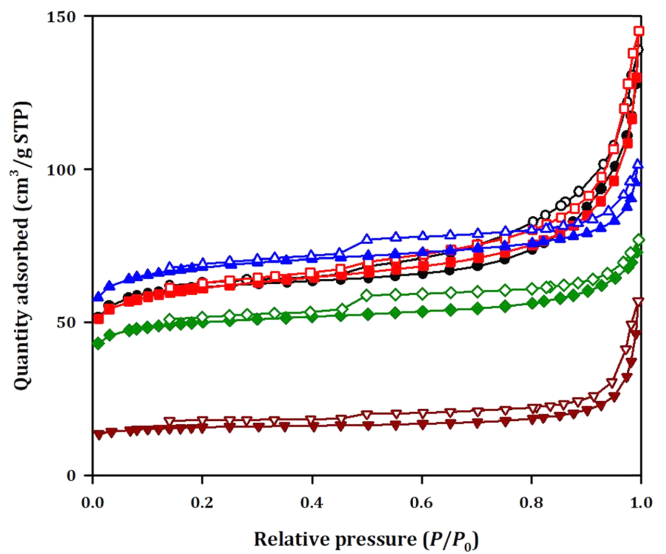


Fig. 3. N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K for MTT zeolites: (●, ○) H-MTT (1.25Al), (■, □) H-MTT (1.00Al), (▲, △) H-MTT (0.75Al), (◆, ◇) H-MTT (0.50Al) and (▼, ▽) H-MTT (0.25Al). The open and closed symbols represent the desorption and adsorption branches, respectively.

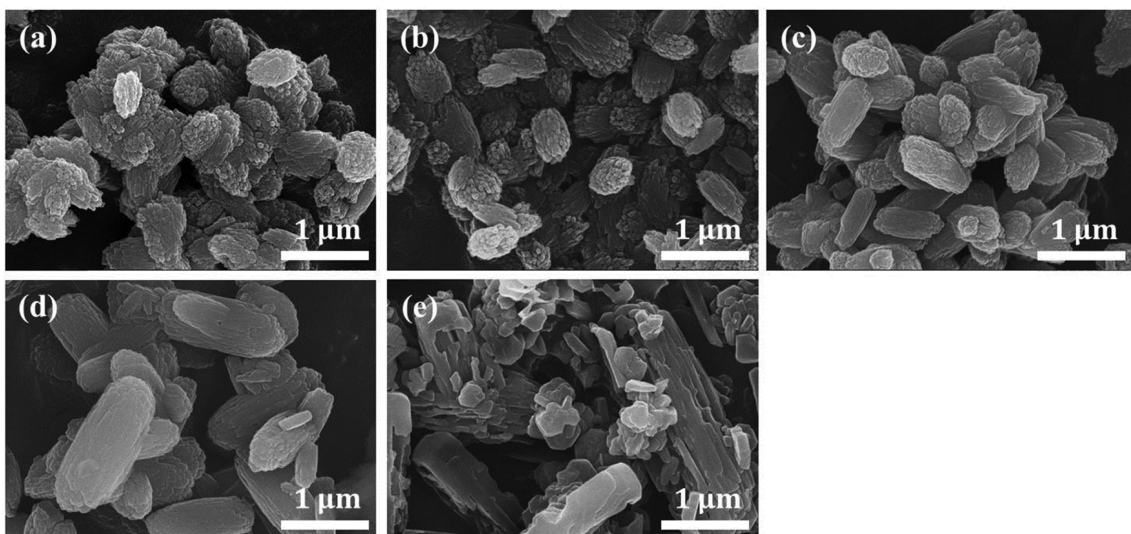


Fig. 2. SEM images of MTT zeolites with different Al composition: (a) H-MTT (1.25Al), (b) H-MTT (1.00Al), (c) H-MTT (0.75Al), (d) H-MTT (0.50Al) and (e) H-MTT (0.25Al).

Table 1. Physicochemical properties of MTT zeolites

Catalyst	Si/Al ratio ^a		Surface area (m ² /g) ^b			Pore volume (cm ³ /g) ^c		Acidity (mmol/g) ^d		
	Gel	Product	Total	Micro	External	Total	Micro	Total	Weak	Strong
H-MTT (1.25Al)	16	18.3	202	155	47	0.21	0.07	0.81	0.50	0.31
H-MTT (1.00Al)	20	24.0	202	140	62	0.22	0.07	0.74	0.45	0.29
H-MTT (0.75Al)	27	29.3	223	169	54	0.16	0.08	0.67	0.40	0.27
H-MTT (0.50Al)	40	43.2	164	128	36	0.12	0.06	0.33	0.23	0.10
H-MTT (0.25Al)	80	86.3	52	39	13	0.09	0.02	0.14	0.10	0.04

^aThe Si/Al ratio obtained from the EDX analysis. ^bSurface area obtained at 77 K using nitrogen. ^cPore volume at $P/P_0=0.99$. ^dDetermined by NH₃-TPD analysis.

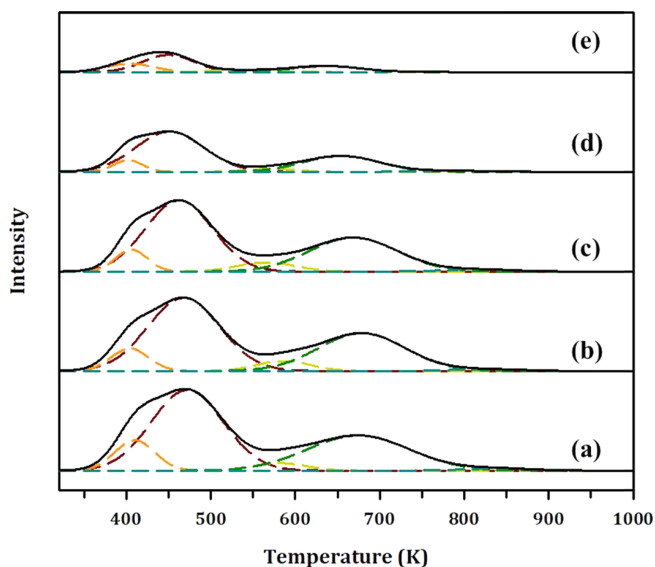


Fig. 4. NH₃-TPD from MTT zeolites: (a) H-MTT (1.25Al), (b) H-MTT (1.00Al), (c) H-MTT (0.75Al), (d) H-MTT (0.50Al) and (e) H-MTT (0.25Al).

MTT 제올라이트가 합성되었음을 알 수 있다. 특히 MTT 제올라이트의 미세세공 특성은 합성에 사용한 알루미늄산나트륨의 함량에 크게 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다. 알루미늄산나트륨의 함량이 0.50 이하로 낮아지면, 특히 H-MTT (0.25Al)에서는 질소 흡착량이 급격히 작아졌으며 이는 앞에서 확인하였듯이 미세세공이 없는 α -cristobalite가 섞여 생성되었기 때문으로 보인다.

Table 1에 알루미늄산나트륨 함량을 조절하여 합성한 MTT 제올라이트의 표면적, 세공부피, Si/Al 비를 나타내었다. 알루미늄산나트륨의 함량이 높은 H-MTT (1.25Al), H-MTT (1.00Al)의 비표면적은 202 m²/g으로 비슷하였으며, 세공부피 역시 0.22 cm³/g으로 비슷하였다. 알루미늄산나트륨의 함량이 0.75로 낮은 H-MTT (0.75Al)은 비표면적이 223 m²/g으로 커졌지만, 전체 세공부피는 오히려 감소하였다. 이는 Fig. 3의 질소 흡착등온선에서 보듯이 모든 MTT 제올라이트는 입자 사이에 생성된 공간으로 인하여 히스테레시스가 나타나지만, 특히 입자가 0.5 μ m로 작은 H-MTT (1.25Al), H-MTT (1.00Al)은 입자 사이에 큰 공간이 생성되어 세공부피가 증가하기 때문이다[30].

H-MTT 제올라이트의 산성도는 암모니아 승온탈착곡선으로부터 분석하였다(Fig. 4). 모든 촉매는 473 K, 673 K의 온도에서 두 개의 피크를 보여주었으며, 573 K를 기준으로 473 K에서 나타나는 피크를 약산점에 흡착된 암모니아, 673 K에서 나타나는 피크를 강산점에 흡착된 암모니아로 구분하여 산점의 양을 Table 1에 나타내었다.

알루미늄산나트륨의 함량이 줄어들수록 H-MTT(0.75Al)까지 약산점에서 탈착하는 암모니아가 상대적으로 많았으며, 강산점의 양은 유사하였다. H-MTT (0.50Al), H-MTT (0.25Al)에서는 Si/Al 비가 43.2와 86.3으로 크게 증가하면서 산점의 양이 감소하였으며, 약산점보다 강산점이 상대적으로 많이 감소한 것을 확인하였다.

3-2. MTO 반응

H-MTT 촉매의 반응시간에 따른 메탄올의 전환율과 생성물의 수율을 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. H-MTT (0.25Al)을 제외한 모든 촉매에서 99% 이상의 초기 전환율을 확인하였다. H-MTT (0.25Al)은 반응온도 673 K 영역의 강산점이 다른 촉매에 비해 적게 분포하기 때문에 65%의 낮은 초기 전환율을 보였으며, 입자의 모양과 크기가 불규칙하고 α -cristobalite가 혼재되어 있기 때문에 급격한 활성저하를 보였다. 상대적으로 높은 비표면적과 세공부피 및 산점의 양이 많은 H-MTT (1.25Al), H-MTT (1.00Al), H-MTT (0.75Al)의 경우에는 95% 이상의 전환율을 370분까지 유지하였으나 반응시간이 지날수록 다른 활성저하 거동을 나타내었다. H-MTT (0.75Al)은 H-MTT (1.25Al), H-MTT (1.00Al)보다 상대적으로 큰 입자크기를 가짐으로써 결정내부에서 느린 확산으로 인하여 C₅ 이상의 올레핀이 많이 생성되었으며 탄소 침적으로 인한 활성저하가 빠르게 진행되었으며, H-MTT (1.00Al)은 90% 이상의 전환율을

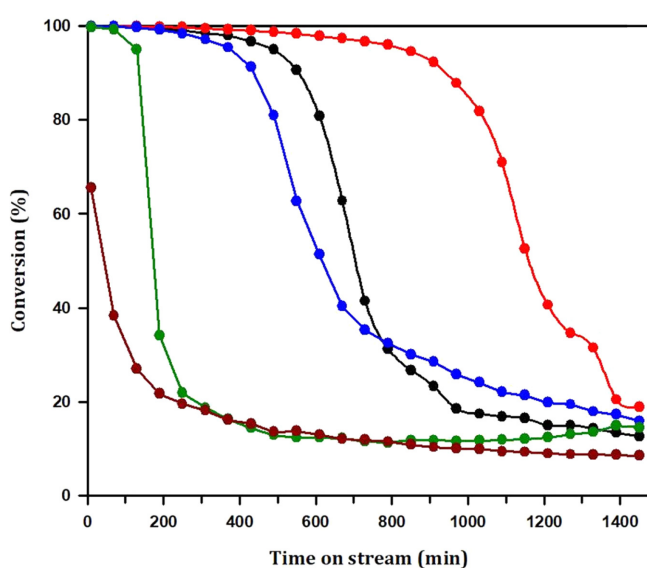


Fig. 5. Methanol conversion of MTT zeolites on MTO reaction at 673 K and 1.2 h⁻¹ WHSV: (●) H-MTT (1.25Al), (●) H-MTT (1.00Al), (●) H-MTT (0.75Al), (●) H-MTT (0.50Al) and (●) H-MTT (0.25Al).

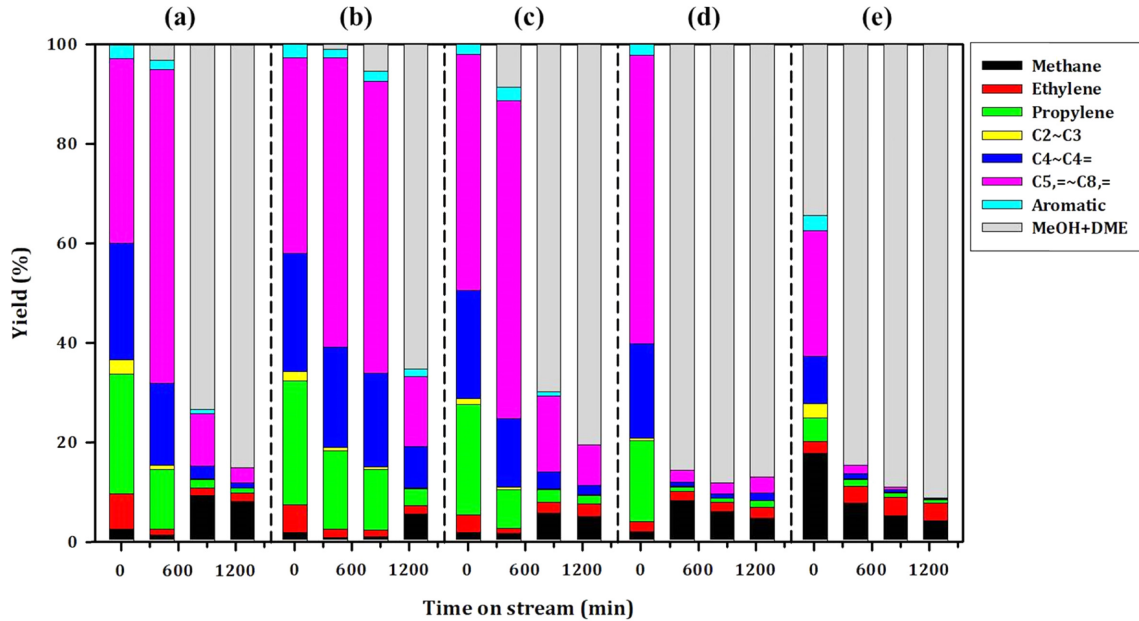


Fig. 6. Product yields of MTT zeolites on MTO reaction at 673 K and 1.2 h^{-1} WHSV: (a) H-MTT (1.25Al), (b) H-MTT (1.00Al), (c) H-MTT (0.75Al), (d) H-MTT (0.50Al) and (e) H-MTT (0.25Al).

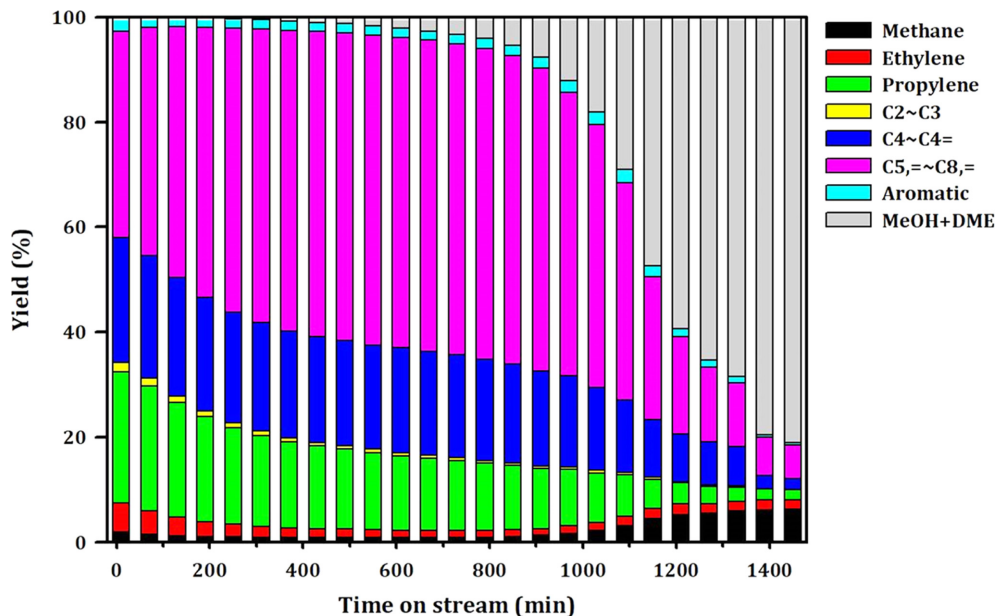


Fig. 7. Product yields of H-MTT (1.00Al) zeolite on MTO reaction at 673 K and 1.2 h^{-1} WHSV.

900분까지 유지하여 적절한 입자크기와 산성도를 가지고 있음을 알 수 있었다. H-MTT (1.00Al)의 생성물 수율은 Fig. 7에서 보듯이 반응 초기에 50% 이상의 $\text{C}_2=\text{C}_4=$ 경질올레핀 수율을 보였으며, 반응이 진행될수록 탄소의 침적으로 인한 활성저하가 시작되어 경질올레핀이 줄고 메탄과 C_4 이상의 올레핀이 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 8의 중량 감소 곡선으로부터 MTO 반응에 사용한 촉매의 탄소 침적량을 측정하였다. 673 K를 기준으로 1173 K까지의 질량 감소량을 비교한 결과, H-MTT (1.25Al)부터 H-MTT (0.25Al)까지 순서대로 6.5%, 6.0%, 6.2%, 4.7%, 1.8%의 탄소 침적량을 확인하였다. MTT (0.50Al), H-MTT (0.25Al)의 산점의 양이 적기 때문에 활성저하가 빠르게 진행되어 탄소 침적량이 상대적으로 적었다. 강

산점의 양이 비슷한 H-MTT (1.25Al), H-MTT (1.00Al), H-MTT (0.75Al)의 탄소 침적량은 6.5~6.0%이었다.

MTO 반응에 사용한 촉매의 ESR 스펙트럼을 Fig. 9에 나타내었다. 모든 MTT 촉매에서 327.5 mT를 기준으로 좌우 대칭인 스펙트럼이 관찰되었고, 산성도에 따라 신호의 세기가 달랐다. ESR 스펙트럼의 세기는 MTT 촉매 내에 침적된 다고리방향족화합물의 양과 비례하며, 다고리방향족화합물이 많을수록 신호의 세기가 커진다 [28]. H-MTT (1.25) 촉매부터 Si/Al 몰비가 낮아질수록 신호의 세기가 감소하는 것을 알 수 있다. 이로부터 MTT 촉매 내에 다고리방향족화합물이 감소하는 것으로 판단되었다.

감 사

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 글로벌프런티어사업(NRF-2015M3A6B1065266)과 선도연구센터 사업(NRF-2016R1A5A1009592)의 지원을 받아 수행된 연구입니다. 또한 X 선 회절 실험을 수행할 수 있도록 지원한 포항가속기연구소에 감사드립니다.

References

- Smith, J. V., "Definition of Zeolite," *Zeolites*, **4**, 309(1984).
- Weitkamp, J., "Zeolites and Catalysis," *Solid State Ionics*, **131**, 175(2000).
- Vermeiren, W. and Gilson, J.-P., "Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry," *Top. Catal.*, **52**, 1131(2009).
- Ward, J. W., "The Nature of Active Sites on Zeolites," *J. Catal.*, **9**, 225(1967).
- Tanabe, K. and Holderich, W. F., "Industrial Application of Solid Acid-base Catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, **181**, 399(1999).
- Stocker, M., "Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic Materials and Their Behavior," *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 3(1999).
- Wilson, S. and Barger, P., "The Characteristics of SAPO-34 which Influence the Conversion of Methanol to Light Olefins," *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 117(1999).
- Teketel, S., Skistad, W., Benard, S., Olsbye, U., Lillerud, K. P., Beato, P. and Svelle, S., "Shape Selectivity in the Conversion of Methanol to hydrocarbons: The Catalytic Performance of One-dimensional 10-ring Zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, and EU-1," *ACS Catal.*, **2**, 26(2012).
- Teketel, S., Lundegaard, L. F., Skistad, W., Chavan, S. M., Olsbye, U., Lillerud, K. P., Beato, P. and Svelle, S., "Morphology-induced Shape Selectivity in Zeolite Catalysis," *J. Catal.*, **327**, 22(2015).
- Losch, P., Pinar, A. B., Willinger, M. G., Soukup, K., Chavan, S., Vincent, B., Pale, P. and Louis, B., "H-ZSM-5 Zeolite Model Crystals: Structure-diffusion-activity Relationship in Methanol-to-olefins Catalysis," *J. Catal.*, **345**, 11(2017).
- Nishiyama, N., Kawaguchi, M., Hirota, Y., Vu, D. V., Egashira, Y. and Ueyama, K., *Appl. Catal. A Gen.*, **362**, 193(2009).
- Wei, F. F., Cui, Z. M., Meng, X. J., Cao, C. Y., Xiao, F. S. and Song, W. G., "Origin of the Low Olefin Production over HZSM-22 and HZSM-23 Zeolites: External Acid Sites and Pore Mouth Catalysis," *ACS Catal.*, **4**, 529(2014).
- Plank, C. J., Rosinski, E. J., Rubin, M. K., "Crystalline Zeolite ZSM-23 and Synthesis Thereof," US Pat., 4076842(1978).
- Wang, B. C., Tian, Z. J., Li, P., Wang L., Xu, Y. P., Qu, W., He, Y. L., Ma, H. J., Xu, Z. S. and Lin, L. W., "A Novel Approach to Synthesize ZSM-23 Zeolite Involving *N,N*-dimethylformamide," *Microporous Mesoporous Mater.*, **134**, 203(2010).
- Valyocsik, E. W., "Synthesis of ZSM-23 Zeolite," US Pat., 4490342 (1984).
- Valyocsik, E. W., "Synthesis of ZSM-23 Zeolite and the Product Produced," US Pat., 4619820(1986).
- Wang, B., Gao, Q., Gao, J. D., Ji, D., Wang, X. L., Suo, J. S., "Synthesis, Characterization and Catalytic C4 Alkene Cracking Properties of Zeolite ZSM-23," *Appl. Catal. A Gen.*, **274**, 167(2004).
- Huybrech, W., Vanbutsele, G., Houthoofd, K. J., Bertinchamps,

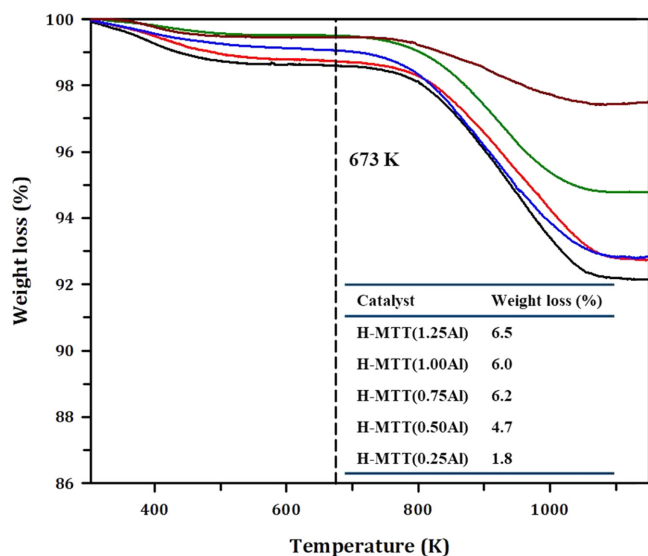


Fig. 8. TGA curves of used MTT zeolites: (■) H-MTT (1.25Al), (■) H-MTT (1.00Al), (■) H-MTT (0.75Al), (■) H-MTT (0.50Al) and (■) H-MTT (0.25Al).

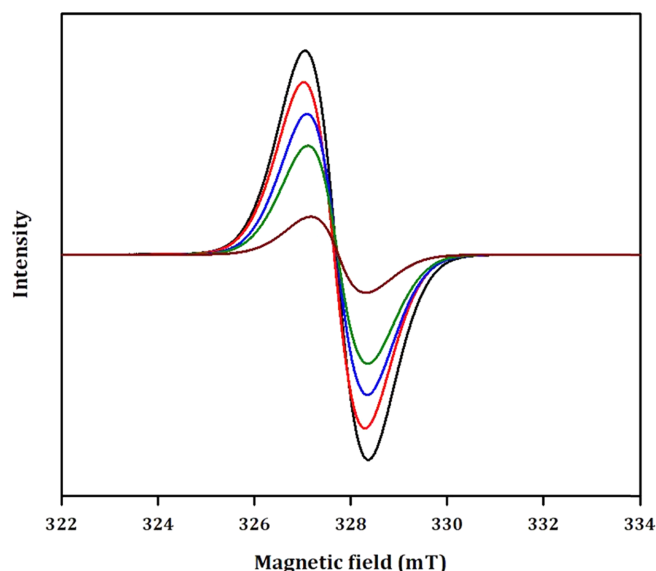


Fig. 9. ESR spectrum of used MTT zeolites: (■) H-MTT (1.25Al), (■) H-MTT (1.00Al), (■) H-MTT (0.75Al), (■) H-MTT (0.50Al) and (■) H-MTT (0.25Al).

4. 결 론

본 연구에서는 구조유도물질로 *N,N,N',N'*-테트라메틸-1,3-디아미노프로판을 사용하고 알루미늄산나트륨의 함량을 조절하여 다른 Si/Al 몰비를 지닌 MTT 제올라이트를 합성하고 특성을 분석하였다. XRD 회절 실험결과로부터 H-MTT (0.25Al)을 제외하고 MTT 제올라이트의 고유의 피크를 보였으며, 알루미늄산나트륨의 함량이 감소함에 따라 MTT 제올라이트의 입자 크기가 증가하고 산점의 양이 감소하였다. H-MTT 촉매의 산성도가 반응 활성화에 미치는 영향을 알아보기 위해 673 K에서 1.2 h⁻¹ WHSV인 조건에서 MTO 반응을 수행하였다. MTO 반응에서는 상대적으로 강산점의 산점이 많을수록 촉매활성이 우수하였으며, H-MTT (1.00Al)촉매가 900분까지 90%이상의 전환율을 유지함을 확인하였다.

- F., Narasimhan, C. S. L., Gaigneaux, E. M., Thybaut, J. W., Marin, G. B., denayer, J. F. M., Baron, G. V., Jacobs, P. A. and Martens, J. A., "Skeletal Isomerization of Octadecane on Bifunctional ZSM-23 Zeolite Catalyst," *Catal. Letters*, **100**, 235(2005).
19. Rouleau, L., Kolenda, F., Benazzi, E., "MTT Zeolite Comprising Crystals and Crystal Aggregates with Specific Granulometries, and its use as a Catalyst for Isomerizing Straight chain Paraffins," US Pat. 6692723(2004).
20. Wu, Q., Wang, X., Meng, X., Yang, C., Liu, Y., Jin, Y. Y., Yang, Q. and Xiao, F.-S., "Organotemplate-free, Seed-directed, and Rapid Synthesis of Al-rich Zeolite MTT with Improved Catalytic Performance in Isomerization of m-xylene," *Microporous Mesoporous Mater.*, **186**, 106(2014).
21. Liu, Y., Wang, Z. D., Ling, Y., Li, X. B., Liu, Y. M. and Wu, P., "Synthesis of ZSM-23 Zeolite using Isopropylamine as Template," *Chin. J. Catal.*, **30**(6), 525(2009).
22. Lee, H. J., Kim, S. H., Kim, J. H., Park, S. J. and Cho, S. J., "Synthesis and Characterization of Zeolites MTT and MFI, with Controlled Morphologies using Mixed Structure Directing Agents," *Microporous Mesoporous Mater.*, **195**, 205(2014).
23. Molino, A., Lukaszuk, K. A., Rojo-Gama, D., Lillerud, K. P., Olsbye, U., Bordiga, S., Svelle, S. and Beato, P., "Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Zeolite ZSM-23 (MTT): Exceptional Effects of Particle Size on Catalyst Lifetime," *Chem. Commun.*, **53**, 6816(2017).
24. Sedighi, M., Ghasemi, M. and Jahangiri, A., "Catalytic Performance of CeAPSO-34 Molecular Sieve with Various Cerium Content for Methanol Conversion to Olefin," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(4), 997(2017).
25. Rashidi, H., Shariati, A., Khosravi-Nikou, M. R. and Hamoule, T., "A Selective Catalyst for Methanol Conversion into Light Olefin with a High Propylene to Ethylene Ratio," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(8), 2319(2016).
26. Park, S. J., Jang, H.-G., Lee, K.-Y. and Cho, S. J., "Improved Methanol-to-Olefin Reaction Selectivity and Catalyst Life by CeO₂ Coating of Ferrierite Zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, **256**, 155(2018).
27. Kim, S. J., Jang, H.-G. and Seo, G., "Methanol-to-olefin Conversion over UZM-9 Zeolite: Effect of Transition Metal Ion Exchange on its Deactivation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 181(2013).
28. Muller, S., Liu, Y., Vishnuvarthan, M., Sun, X., Veen, A. C. V., Haller, G. L., Sanchez-Sanchez, M. and Lercher, J. A., "Coke Formation and Deactivation Pathways on H-ZSM-5 in the Conversion of Methanol to Olefins," *J. Catal.*, **325**, 48(2015).
29. Marler, B., Deroche, C. and Gies, H., "The Structure of Zeolite ZSM-23 (MTT) Refined from Synchrotron X-ray Powder Data," *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 636 (1993).
30. Sing, K. S.W., Everett, D. H., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniowska, T., "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603(1985).