

ZSM-5 제올라이트 촉매상에서의 메탄올로부터 탄화수소 합성반응

朴尙彦 · 全學濟†

韓國科學院 化學科

(1980. 12. 27 접수)

Synthesis of the Hydrocarbons from Methanol over ZSM-5 Zeolite Catalyst

Sang Eon Park and Hakze Chon†

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received Dec. 27, 1980)

요 약. SiO₂/Al₂O₃ 비가 높은 제올라이트 ZSM-5를 합성하여 메탄올의 탄화수소로의 전환반응을 조사하였다.

메탄올이 전환되어 올레핀, 파라핀, 시클로파라핀 및 방향족화합물이 생성되었으며 특히 방향족 화합물에 대한 큰 선택성을 보여 주었고 1,3,5-trimethylbenzene의 크기정도에 제한된 형상선택성 촉매작용임을 알 수 있었다.

수소형태(HZSM-5)가 활성이 커, 메탄올이 탈수되어 일어나는 잇단 복잡한 반응들이 산촉매반응이 주임을 보여 주었다.

ZSM-5와 구조가 유사한 mordenite와 3차원구조를 지닌 faujasite 촉매에서의 메탄올의 반응으로 구조적 영향과 TPD 실험에 의한 산점분포를 비교한 결과 메탄올로부터 방향족화합물에 이르기까지의 탄화수소 합성에서의 ZSM-5 제올라이트의 촉매작용은 높은 실리카함량에 기인한 강한 산성과 교차하는 세공관 구조에 의한 분자체 효과에 의한 것으로 볼 수 있다.

ABSTRACT. The conversion of methanol to hydrocarbons has been studied over synthetic ZSM-5 zeolite catalyst having high silica to alumina ratio.

The conversion products were olefins, paraffins, cycloparaffins, and aromatics, and the catalyst showed especially high selectivity toward the formation of aromatics. The catalyst showed the shape-selectivity and the size of molecules in the product was limited approximately to the size of 1,3,5-trimethylbenzene.

Hydrogen form (HZSM-5) was more active, indicating reactions following the dehydration of methanol seemed to be mainly catalyzed by acid sites.

Comparison of the reaction characteristics and acid site distribution of the ZSM-5 catalyst with those of mordenite and faujasite type catalysts suggests that cross-linked pore channel structure and the strong acidity of the ZSM-5 catalyst are primarily responsible for the selective formation of aromatics over this catalyst.

1. 서 론

석유가 아닌 석탄등의 탄소원으로부터 가솔린

을 얻는 방법에는 Bergius의 석탄을 slurry로 하여 철촉매로 합성원유를 만드는 직접적 방법과 Fischer-Tropsch의 석탄으로 합성가스(CO/

H₂)를 만들어 그로부터 철을 기초로 한 촉매로 합성하는 간접적 방법¹이 있다.

2차대전 때 유용했던 Bergius 공정은 메탄으로부터 왁스까지 얻어져 가솔린에 대한 선택도와 활성이 적고 Fischer-Tropsch 공정은 남아연방의 Sasolberg의 SASOL² 공장이 있으나 부산물로 탄화수소의 산화물등이 상당량 생성되고 생성된 탄화수소의 탄소수 분포도 너무 큰 문제점이 있다.

한편 최근에 이르러 Mobil 석유회사에서는 ZSM 계열의 제올라이트 촉매로 메탄올로부터 직접 고옥탄가의 가솔린을 합성³하였다. 이 촉매는 실린더형 세공을 가져 일정크기 이상의 분자는 생기지 않으며, 탄소사슬이 느는 방향보다는 방향족화, 고리화반응, 이성화반응 등이 잘 일어나 가솔린유분에 대한 선택도가 크며 옥탄가가 큰 탄화수소를 합성하였다고 보고⁴하였다.

더 나아가서 Chang⁵ 등은 석탄이나 천연가스 등으로부터 얻는 합성가스로부터 직접 탄화수소 연료를 이 새로운 형의 촉매상에서 가능하였다고 보고하고 있다.

ZSM-5형 제올라이트는 교차하는 세공관구조를 이루는데 교차하는 세공관중 하나는 (001)면에 평행된 거의 원인세공의 곧바른 세공관 구조이고 다른 하나는 (001)면에 평행한 사인파형의 세공관구조로 타원형세공으로 그 입구가 모두 산소의 10-membered ring으로서 8-membered ring인 A나 erionite, 12-membered ring인 faujasite나 mordenite와의 중간크기의 유효 세공적경을 갖는 것으로 알려졌다.⁶ 제올라이트 촉매에서는 대부분의 촉매활성점이 세공구조내에 제한되어 있고, 분자크기의 세공크기와 규칙적인 cavity를 가져 제올라이트 촉매반응에서 반응물의 반응여부나 생성되는 분자의 생성확율은 거의 분자크기의 배열에 의하여 결정되는 이른 바 형상선택성이 나타나게 된다.

Weisz와 Frilette⁷이 처음 기술한 이 형상선택성(shape-selectivity)에는 (1) 반응물 선택성 (2) 생성물 선택성 (3) 제한된 건이상태선택성 등이 있으며 세공 크기와 분자의 유효반지름에 의하여 뿐만 아니라 stacking의 결합등에 의한 세

공질리와 분자배열의 길이에 의하여도(cage 효과⁸ 혹은 창효과) 영향을 받는다.

본 실험은 새로운 형의 제올라이트 ZSM-5를 유기아민을 이용하여 실리카함량이 크게 합성하여 메탄올로부터 방향족화합물에 이르기까지의 탄화수소 합성반응을 조사하였고, 세공구조의 영향을 보기 위하여 faujasite 및 mordenite 촉매에서도 반응시켜 비교하여 보았다. 또 암모니아의 승온탈착실험으로 산점 분포를 조사하여 산점의 영향도 관찰하였다.

2. 실험

메탄올은 和光純藥(주)의 99%의 것을, 승온탈착실험에 사용한 암모니아는 Matheson의 CP급 것을 사용하였다.

ZSM-5 제올라이트는 실리카원으로 실리카졸, 양이온원으로 TPA-OH(tetrapropylammonium hydroxide)와 NaOH 및 Na-aluminate을 이용한 혼합염기로부터 합성하였다.

합성한 ZSM-5 제올라이트의 X-선 분말회절 분석조건은 표준방법으로 CuK α Target에 2°/min로 스캔하고 Ni필터를 썼으며, external standard 시료로 α -quartz를 이용하였다.

또한 이 합성한 ZSM-5를 55°C에서 3시간 소성하여 TPA를 분해시킨후 1M NH₄NO₃ 용액으로 이온교환하여 여과 세척하고 다시 55°C에서 소성하는 과정을 3회 반복하여 수소형태의 HZSM-5를 만들었고, 이를 다시 1M NaNO₃로 이온교환하여 NaZSM-5를 만들었다.

Linde의 암모늄형의 stable Y(SiO₂/Al₂O₃=6.0), ultrastable Y(SiO₂/Al₂O₃=7.8), mordenite(SiO₂/Al₂O₃=10)도 마찬가지로 방법으로 1M NH₄NO₃ 용액으로 이온교환한후 소성하여 HSY, HUSY, HM으로 만들었다. SiO₂/Al₂O₃비의 결정은 화학분석으로 결정하였다. Faujasite 구조인 stable Y와 ultrastable Y는 X-선 분말회절분석으로 그의 구조변화를 확인하였다.

반응실험. 공간속도는 시간당 0.5, 반응온도 350°C로 1/8'×1/16'의 pellet으로 된 촉매 1g을 3/8' stainless steel(SUS 304)관 반응기에 넣어 30 cc/min의 헬륨을 흘려 반응시켰다. 촉

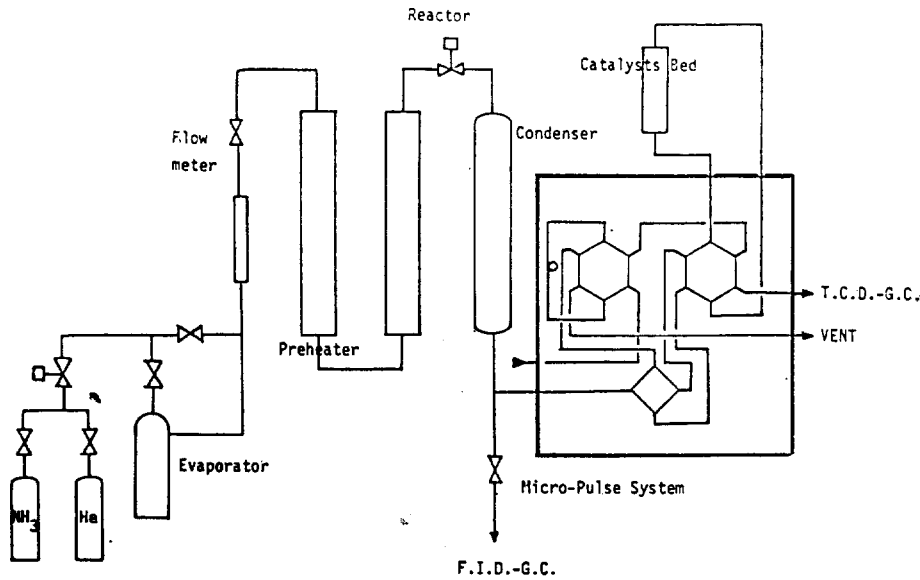


Fig. 1. Schematic diagram of micro-catalytic reaction system.

매활성화는 반응전 30 cc/min의 헬륨기체를 400 °C에서 3시간 처리하였다.

반응장치에 대한 개략적흐름을 Fig. 1에 나타내었다. 가스생성물은 On-Lined TCD-GC로 Porapak Q를 충전한 1/8'×10' 관을 이용하여 분리 분석하였고 액체생성물은 FID-GC로 bentone 34(5%)를 Chromosorb W(80/100)에 충전한 1/8'×10' 관 혹은 Carbowax 20M(18%)와 1.5%의 AgNO₃로 얹혀진 Chromosorb W(80/100) 1/8'×20' 관을 써서 분리 분석하였다.

승온탈착시험. 반응매와 같이 활성화시킨 촉매를 30 °C로 냉각한 후 30 °C에서 20 cc/min

의 암모니아를 30분간 흘려 흡착시킨후 헬륨으로 씻은 후 8 °C/min의 속도로 승온탈착하여 GC로 분석하였다.

3. 결 과

Fig. 2는 합성한 ZSM-5 제올라이트의 X-선 분말회절스펙트럼이다. 문헌⁹의 interplanar spacing(*d*) 값과 상대적 강도가 거의 일치하였고 약간의 차이는 SiO₂/Al₂O₃의 비의 차등에 의한 허용한도 내에있었다.

합성한 ZSM-5는 SiO₂/Al₂O₃비가 29로서 mordenite(SiO₂/Al₂O₃=10)와 faujasite(SiO₂/Al₂O₃=5)보다도 훨씬 큰 값을 가졌다.

Table 1은 HZSM-5에서의 메탄올반응의 생성물분포를 나타내었고 또 Na형 ZSM-5에서의 것과 비교하였다. 여기서 DME는 dimethyl-ether로서 메탄올의 탈수반응생물이다. TMB는 trimethyl-benzene으로 세 이성체(1, 2, 3- 1, 2, 4-와 1, 3, 5- TMB)를 분리 분석하였으나 합하여 표시하였다. C₁₀ aromatics는 durene을 포함한 이성체

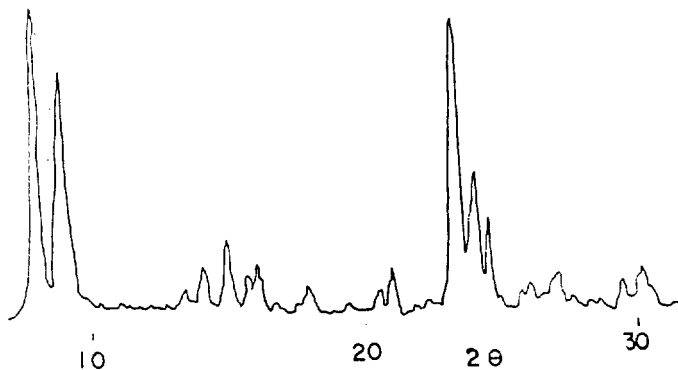


Fig. 2. X-Ray powder diffraction pattern of zeolite ZSM-5.

Table 1. Hydrocarbon synthesis from methanol over H- & Na-ZSM-5.*

Catalysts	HZSM-5 ^a	NaZSM-5 ^a
Products		
DME ^b	—	—
Aliphatics		
C ₂	3	28
C ₃	10	19
C ₄	8	18
C ₅	2	8
C ₆ ⁺ Nonaromatics	6	6
Aromatics		
Benzene	3	1
Toluene	10	2
Xylenes	19	9
TMB ^c	21	4
C ₁₀ ^d	12	1
Other aromatics	6	4

*Above data are obtained at 350 °C of reaction temperature and 6 hr of time-on-stream. ^aConversion=97%; ^bDME=dimethylether; ^cTMB=trimethylbenzene; ^dC₁₀ are C₁₀ aromatics including durene.

Table 2. Zeolite-catalyzed hydrocarbons formation from methanol.*

Catalysts	HSY	HUSY	HM
Conversion	55	56	64
Products			
DME	6	8	11
Aliphatics			
C ₂	9	4	10
C ₃	17	20	15
C ₄	15	14	2
C ₅	5	7	3
C ₆ ⁺ Nonaromatics	3	3	9
Aromatics			
Benzene	—	—	4
Toluene	—	—	1
Xylenes	—	—	3
TMB	—	—	4
C ₁₀	—	—	2
Other aromatics	—	—	1

* At 1 hr of time-on-stream and 350 °C of reaction temperature.

들이다. 이밖에 other aromatics는 ethyl 혹은 propyl 등의 monoalkyl benzene 등을 나타내며 C₆-nonaromatics는 C₆ 이상의 올레핀, 파라핀, 나프틴들을 나타낸다.

전화율은 97%였고, HZSM-5 촉매에서의 메탄올의 반응생성물은 C₂-C₅ aliphatics와 C₆+nonaromatics가 적고 방향족화합물의 생성이 대부분이었고 그 분자 크기가 1,3,5-TMB의 크기 정도까지만 생성되었다. 한편 NaZSM-5 촉매에선 C₂-C₅ aliphatics가 주생성물이었으며 특히 메탄올의 탈수반응생성물인 에틸렌이 상당히 생성되었고, 양간의 방향족화합물이 생성되었다.

Table 2는 HS와 HUSY 그리고 HM에서 메탄올의 반응결과를 나타낸 것이다.

Faujasite 촉매보다 mordenite 촉매에서가 전화율이 더 좋고, 같은 faujasite 촉매에선 SiO₂/Al₂O₃비가 큰 HUSY가 약간 좋고 좀더 탄소수가 큰 분포를 보여주는 정도였으며 C₆까지 밖에 생성되지 않았다. 그러나 mordenite 촉매에서는 상당량의 방향족 화합물이 생성되었다.

Fig. 3은 암모니아를 흡착시킨후 승온탈착시켜 얻은 결과이다. HUSY, HSY와 HM은 SiO₂/Al₂O₃비에 따라 비슷한 산점의 분포를 보여주었다. 이들과 HZSM-5를 비교하면 HZSM-

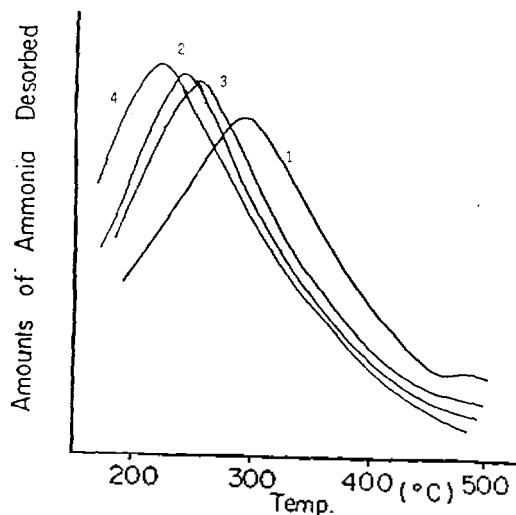


Fig. 3. NH₃ TPD experiments of HZSM-5(1), HUSY(2), HM(3) & HSY(4).

5가 강산점의 분포를 갖는다.

4. 고 찰

Table 1은 HZSM-5를 6시간 사용후 메탄올의 반응생성물을 나타낸 것인데 높은 전화율과 C₁₀ 방향족화합물에 이르기까지의 탄화수소분포를 보여주었다. 그러나 반응초기엔 dimethyl ether와 에틸렌이 주생성물이었던 것이 사용시간이 길어지면 방향족화합물의 생성이 커진다. 이러한 방향족화 반응이 사용시간이 길어질 수록 많이 이루어지는 것은, 어느정도 사용후에야 높은 탄소수가 생성에 유리한 것으로 보였다. 방향족화합물에 대하여서는 1,3,5-trimethylbenzene의 크기정도에서 제한되는 형상 선택성 촉매작용을 갖는다.

C₆+nonaromatics 중 C₁₁ 이상의 높은 탄소수의 파라핀을 검출되지 않았으며 이것은 ZSM-5 촉매의 구조로 보아 파라핀 사슬의 길이에 의한 cage 효과라기 보다는 이성화반응과 고리화반응의 활성이 커서 더 이상의 긴 사슬의 탄화수소 형성이 억제되고 방향족화합물의 분자크기에 의한 유효세공 지름크기에 제한된 형상선택성으로 생각된다.

NaZSM-5에서의 메탄올의 반응과 비교할 때 ZSM-5의 경우가 방향족화합물에 대한 선택성이 크다. 이는 HZSM-5 제올라이트 촉매상에서 메탄올로부터 탄화수소 합성반응이 산촉매 작용이라는 것을 말해주며, 또 메탄올의 반응에 의하여 생성되는 물(56%, 탄화수소 44 wt%)이 Lewis 산점을¹⁰ 소광시킬 수 있으므로 Brønsted 산점이 반응에 크게 관여하고 있음을 엿볼 수 있다.

한편 구조적 차이를 갖는 faujasite와 mordenite에서 같은 반응조건으로 메탄올의 반응실험을 하고 그의 생성물 분포를 Table 2에 나타내었다. 또한 산점의 영향을 보기 위하여 암모니아의 승온탈착실험을 하였으며 ZSM-5의 것과 함께 Fig. 3에 나타내었다.

Stable Y와 ultrasable Y는 보통의 NaY를 "Deep-Bed" 소성법으로 처리하여 얻은 것으로

faujasite 구조엔 변함이 없고 단지 약간의 세공 cavity가 위축된 정도이나 알루미늄 추출로 인하여 본래의 NaY 보다는 SiO₂/Al₂O₃의 비가 크다¹¹.

1차원의 세공관 구조를 갖는 mordenite와 3차원의 세공구조를 갖는 faujasite 그리고 격자상수가 약간 변한 faujasite 구조의 stable Y와 ultrastable Y에서 메탄올의 반응은 HZSM-5 때보다 전화율이 매우 낮으며 faujasite 구조인 HUSY와 HSY에선 방향족화합물의 생성이 없고 파라핀 C₆까지 밖에 생성되지 않는다. 그러나 HM서는 방향족화합물이 15 mol % 정도 생성된다. 즉, 실린더형 세공구조를 지닌 HM과 HZSM-5 촉매에선 방향족화합물이 생성되나 3차원의 구조를 지닌 faujasite 촉매에선 생성되지 않는다. 따라서 실린더 세공 구조내의 산점에 의한 산촉매작용이 중요한 영향을 준다고 보아진다.

일반적으로 제올라이트 Y의 경우는 SiO₂/Al₂O₃비가 클수록 강산점을 갖는다¹². Fig. 3의 TPD(승온탈착)실험의 결과를 보면 HZSM-5의 경우도 높은 SiO₂/Al₂O₃의 비로 말미암아 전체 산점의 양은 줄었으나 강산점의 분포는 상대적으로 크게 나타나며 HZSM-5의 강한 산점의 특성이 메탄올로부터 탄화수소 합성반응에 큰 영향을 주는 것으로 보여진다.

ZSM-5는 mordenite나 faujasite 촉매보다 높은 실리카함량을 가지며 강한 산점과 교차형의 세공구조를 지닌 특성으로 인한 생성물의 분자체효과로 mordenite나 faujasite보다도 활성이 좋고 방향족화합물에 대한 선택성이 크게 나타난 것으로 보인다.

따라서 ZSM-5 제올라이트에서의 메탄올로부터 탄화수소 합성반응은 높은 실리카 함량이 주는 강한 산점과 교차하는 세공관 구조가 주는 분자체효과가 관여된 형상선택성 촉매작용으로 생각되었다.

감 사

본 실험에 연구비를 지원하여 주신 전엔지니어링주식회사에 감사하는 바이다.

REFERENCE

1. Kirk-Othmer, Ed., "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd Ed., Suppl. Vol., P.180~181, Wiley, New York, 1972.
2. M. E. Dry, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **15**(4), 282 (1976).
3. S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechaler and P. B. Weisz, *Chem. Tech.*, **6**, 86 (1976).
4. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
5. C. D. Chang, W. H. Lang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **56**, 268 (1979).
6. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meier, *Nature*, **272**, 437 (1978).
7. P. B. Weisz and V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960).
8. R. L. Goring, *J. Catal.*, **31**, 13 (1973).
9. R. J. Argauer and G. R. Randolt, *U.S. Pat.*, **3,702,886** (1972).
10. M. Lefrancois, and G. Malbois, *J. Catal.*, **20**, 350 (1971).
11. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", P.507, John Wiley, New York, 1974.
12. J. A. Rabo, Ed., "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171, P.250, 1976.