

ZSM-5 촉매상에서 메탄올의 전환반응. 반응특성과 안정성

朴尙彦 · 全學濟†

韓國科學技術院 化學科

(1980. 12. 23 접수)

Reaction Characteristics and Catalytic Stability for the Methanol Conversion over ZSM-5 Catalyst

Sang Eon Park and Hakze Chon†

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

Seoul 131, Korea

(Received Dec. 23, 1980)

요 약. 형상 선택성 ZSM-5 제올라이트 촉매상에서 메탄올로부터 C₂-C₁₀의 탄화수소 형성을 조사하였다.

메탄올로부터 dimethylether를 거쳐 생성되는 C₂-C₅의 올레핀들이 ZSM-5의 강한 산점에서 고리화 반응등에 의하여 방향족 화합물이 많이 포함된 탄화수소화합물로 전환된다고 생각된다.

메탄올의 전환반응에 대한 ZSM-5 촉매의 높은 활성과 활성저하에 대한 안정성은 특유의 교차되는 제올라이트 구조와 소수성에 기인하는 것으로 보인다.

ABSTRACT. The formation of C₂-C₁₀ hydrocarbons from methanol over shape-selective ZSM-5 zeolite catalysts is studied.

It seems that C₂-C₅ olefins formed from methanol *via* dimethylether are transformed further to higher hydrocarbons containing higher concentration of aromatics by the acid sites of ZSM-5.

Unique cross linked channel structure and its hydrophobicity seems to be mainly responsible for its high activity and stability of ZSM-5 catalyst for the conversion of methanol.

1. 서 론

SiO₂/Al₂O₃ 비가 높고 산소의 10-membered ring으로 된 세공이 교차되는 구조를 갖고있는¹ ZSM-5 제올라이트는 메탄올로부터의 탄화수소 합성반응에 대하여 형상선택성을 가짐을 보고한 바있다.

제올라이트 촉매상에서 메탄올로부터의 탄화수소 합성연구는 Mattox²가 NaX 상에서 메탄올의 탈수반응 실험을 하여 dimethyl ether를 합성하던중 소량의 C₂-C₅ 올레핀이 합성됐음을 처음으로 보고한 바있다. Venuto와 Landis⁴는 REX

촉매에서 상당량의 파라핀이 형성되었음을 보았고, Swabb와 Gates⁵는 H-mordenite에서 올레핀 중합체가 생성된 것으로 보아 H-mordenite의 산점과 열기점에 의한 메탄올의 α-수소의 제거로 carbene이 생성되어 올레핀이 된다고 보고하였다. ZSM-5 제올라이트에서의 메탄올로부터 탄화수소합성 반응기구에 대하여 Chang과 Silvestri⁶는 carbene 혹은 carbenoid 종이 탄소-탄소 결합 형성을하게 한다하였고, Derouane⁷ 등은 메탄올이 탈수되어 dimethyl ether를 거쳐 에틸렌이 되어 이것에 메탄올이 가해져 alkyl methyl ethers가 되어 높은 탄소수의 올레핀이

된다고 하였다. 메탄올로부터 방향족 화합물에 이르기까지의 탄화수소 합성반응은 탈수반응을 비롯하여 여러반응등이 복잡하게 일어나리라 예상된다. 본 연구에서는 그 반응경로를 ZSM-5 제올라이트의 구조적 특성 및 소수성 (hydrophobicity)과 관련시켜 검토하였다. 또 활성저하 속도가 매우 느린 특성을 조사하기 위해서 faujasite 및 mordenite 촉매에서의 활성저하와 코크 형성을 비교 조사하였다.

2. 실험

메탄올은 和光純藥(株)의 99+ %의 것을 사용하였다. TPA-OH(tetrapropylammonium hydroxide)을 이용한 혼합염기로 합성한 ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$), Zeolon의 mordenite($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$), Linde의 ultrastable Y($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7.8$), 및 stable Y($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6.0$) 촉매들을 1M NH_4NO_3 용액으로 이온교환하여 여과 세척하고 550°C에서 소성하는 과정을 3회 반복하여 수소형태인 HZSM-5, HM, HUSY, HSY로 만들었다.

반응실험. 메탄올 전환반응은 Micro-catalytic 반응시스템에서 실험하였다. 18"×1/16"의 Pellet으로 된 촉매 1g을 3/8" stainless steel 관반응기에 넣어 400°C에서 3시간, 30 cc/min의 헬륨기체를 흘려 활성화시킨후 공간속도는 시간당 0.5가 되도록 헬륨기체로 메탄올을 흘려 반응시켰다.

생성을 분석. 가스생성물은 on-lined TCD-GC에서 porapak Q 판으로 분석하였고, 액체생성물은 bentone 34(5%)나 Carbowax 20M (18%)와 1.5%의 AgNO_3 를 엮은 Chromosorb W (80/100)판으로 FID-GC를 이용하여 분석하였다.

적외선 분광실험. 코크에 대한 적외선 분광스펙트럼은 50% KOH 용액으로 상온에서 24시간 추출한후 여과 세척건조하여 KBr를 섞어 Pellet으로 하여 Perkin Elmer 267을 이용하여 얻었다.

이때 350°C의 반응온도에서 HZSM-5는 16시간 반응시킨것을, HM은 2시간, HUSY와 HSY는 3시간 반응시킨것을 사용하였다.

3. 결 과

Table 1은 반응온도에 따른 HZSM-5 촉매에서의 메탄올 전환반응 생성물분포를 나타낸다. 여기서 DME는 dimethylether이고, $\text{C}_2\text{-C}_5$ aliphatics는 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 의 파라핀과 올레핀 및 C_4 , C_5 의 이성체들이며 C_6^+ nonaromatics는 C_6^+ aliphatics와 나프텐들이고, aromatics는 벤젠, 톨루엔, 크실렌이성체, trimethylbenzene 이성체, durene 등을 분석하였으나, 모아서 표현하였다. 300°C 이하의 반응온도에서는 전환율이 그 이상의 반응온도에서 보다 낮았고, 특히 250°C에서 메탄올의 탈수반응 생성물인 dimethylether가 주이

Table 1. Effects of temperature on methanol conversion over HZSM-5 catalyst.

Temp. (°C)	250	300	350	400
Conversion (%)	78	83	100	100
Products (mole. %)				
DME	67	45	—	—
Ethylene	4	10	3	3
$\text{C}_2\text{-C}_5$ Aliphatics	6	14	40	45
C_6^+ Nonaromatics	1	12	27	16
Aromatics	—	2	30	36

* At 3hr of time-on-stream.

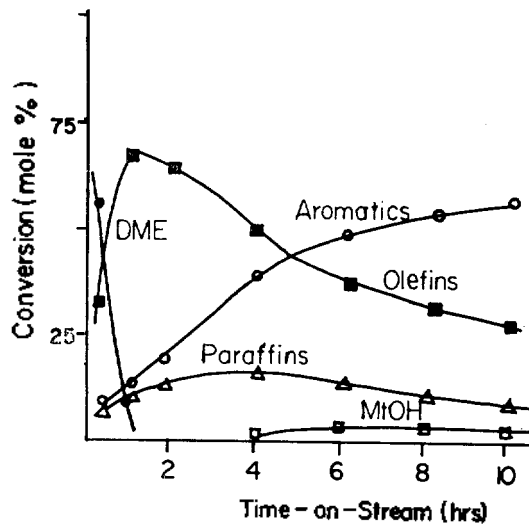


Fig. 1. Effects of time-on-stream on methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 catalyst. *Reaction temp. : 350°C.

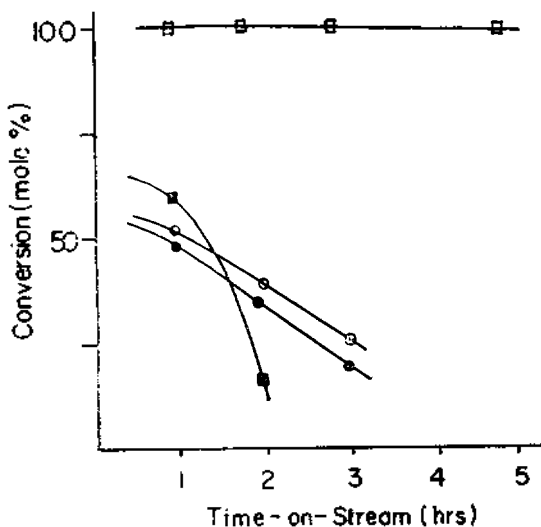


Fig. 2. Aging rate of HZSM-5 (□), HM (■), HUSY (○), and HSY (●). *Reaction temp. : 350°C.

였으나, 300°C로 반응온도가 올라가니 dimethylether의 생성이 줄고 dimethylether의 탈수반응 생성물인 에틸렌 생성이 늘고 C₂-C₅의 aliphatics 등이 늘어 탄소수가 증가된 분포를 보여주었다. 350°C 이상의 반응온도에서는 탈수반응 생성물중 메탄올의 이분자 탈수반응 생성물인 dimethylether는 검출되지 않았으며 약간의 에틸렌이 탈수반응 생성물로 검출되었고, 방향족 화합물 생성이 크게 늘었음을 관찰하였다. 350°C에서와 400°C에서의 차이는 C₆⁺ nonaromatics의 생성이 온도가 올라감에 따라 크게 줄고 대신 방향족 화합물의 생성이 증가된 점이다. Fig. 1은 반응경과 시간에 따른 HZSM-5 촉매상에서 메탄올로부터 생성된 생성물의 분포이다. 반응초기에는 메탄올의 탈수반응 생성물인 dimethylether와 에틸렌이 거의 전부였다. 1시간여에 걸쳐 dimethylether의 생성은 급격히 줄어 검출되지 않게 됐으며, 저탄소수의 올레핀은 급속히 증가된후 서서히 감소되면서 방향족 화합물과 파린들이 생성되기 시작한다. 4시간 정도 경과한후에야 전환율이 약간 떨어져 97% 정도로 지속적인 전환율을 보여주었다.

4시간 이후에는 방향족 화합물이 급격히 증가하여 6시간 정도에는 50 mol % 이상이 방향

족 화합물로 나타났다. Fig. 2는 메탄올 반응의 aging 속도를 나타낸 것으로 faujasite 구조인 HUSY와 HSY는 1시간째의 각각 56, 55%의 전환율이 3시간째에 25, 21%로 감소되었고 mordenite 촉매는 64%에서 16%로 급격히 감소되는 경향을 보였으나 HZSM-5는 16시간째라도 95%이상의 전환율을 보여주었다.

Fig. 3은 반응후 생성된 코크를 KOH로 추출하여 얻은 적외선 분광스펙트럼으로 Eberly⁸ 등과 Eisenbach와 Gallei⁹의 결과와 비교하여 피크를 확인하였다. (a)에서 보듯이 각 촉매의 3,100~3,600 cm⁻¹에서의 넓은 띠는 hydroxyl 띠이고, 3,000~2,850 cm⁻¹의 띠가 촉매에서 추출된 코크의 CH stretching으로 각 촉매에 그 양은 다르나 다 존재 하였고, (b)에서 보여주는 1,500~1,350 cm⁻¹의 apiphatics 띠에 의한 띠와 1600~1700 cm⁻¹의 방향족 화합물에 기인된 띠와 비교하면 HZSM-5와 HM은 방향족 화합물에 기인된 띠가 주이나 faujasite 구조인 Stable Y와 ultrastable Y 촉매에선 방향족 화합물에 기인된 띠보다 올레핀들에 의한 기여가 훨씬 컸음을 알려주었다. HM와 HZSM-5에서는 다방향족 화합물(polyaromatics ring)기인되는 900~800 cm⁻¹의 띠가 발견되지 않았으나 HUSY와 HSY에선 나타났다. 1300~1,000에 걸친 넓은 띠는 촉매의 Al-O, Si-O에 의한 띠들이다.

4. 고 찰

250°C의 낮은 반응온도에서 주생성물이 dimethylether이었다 (Table 1).

이는 메탄올의 이분자 탈수반응 생성물이다. 반응온도 상승에 따라 DME가 급격히 줄고 C₂-C₅ aliphatics가 늘면서 C₆⁺ nonaromatics와 방향족 화합물들이 생성되기 시작하였다. 메탄올의 탈수 반응물인 DME는 낮은 온도에서 생성되고 방향족 화합물은 높은 온도에서 많이 생성되는 경향²으로 탈수반응에는 약한 산점이, 방향족화 반응 및 이성화 반응은 그 보다 강한 산점의 작용에 의한다고 보여진다.

반응경과 시간에 따라 (Fig. 1) 반응초기에 거의 DME와 에틸렌과 약간의 C₂-C₅ aliphatics

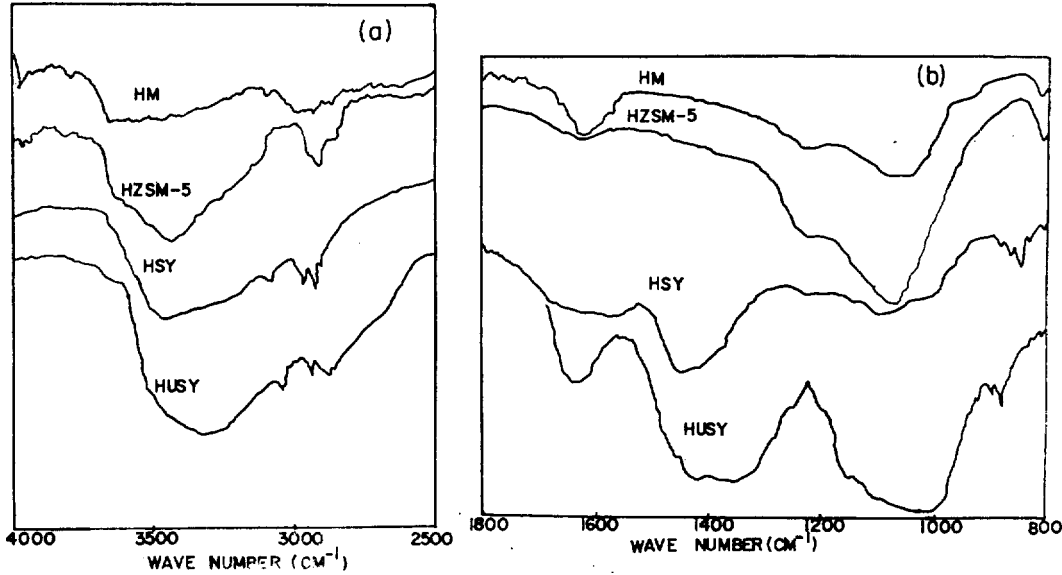
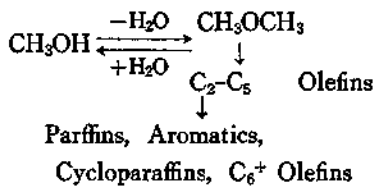


Fig. 3. (a), (b) are the IR spectra of the extracted coke from HM(1), HZSM-5(2), HSY(3), and HUSY(4) after methanol conversion reaction.

가 증가하며 서서히 방향족 화합물과 파라핀들이 생성되기 시작하고 특히 반응시간 4시간 이후부터는 방향족 화합물의 생성이 상당히 많아짐을 보여준 것으로 보아 메탄올로부터 탄화수소 합성반응은 우선 메탄올이 이분자 탈수반응 내지는 알킬화하여 DME가 된 다음 다시 탈수되어 에틸렌이 된다. 이 에틸렌에 메탄올등이 반응하여 C₃-C₅ 올레핀이 된 다음 여기에 메탄올등이 결합하여 탄소수가 증가되며 이성화반응, 고리화반응, 분해반응, 방향족화반응 및 수소 전이반응이 일어나 파라핀과 방향족 화합물이 생성된다고 보여진다.



이러한 반응들은 대개 제올라이트가 일반적으로 갖는 산점에 의한 용매화 효과와¹⁰ 강한 산점의 작용으로 세공내에서 carbenium 이온 형성이 쉽게 되어 잘 진행되고 있다고 보나, 이에 대한 조사가 산점에 대한 연구와 함께 필요하다.

Chen¹¹은 탈알루미늄한 mordenite에 물흡착과 시클로헥산 흡착 실험을하여 SiO₂/Al₂O₃의 비가 클 수록 물흡착량과 시클로헥산 흡착량의 비가 적어지는 즉 소수성이 증가한다 하였고 이 소수성은 ≡Si-O-Si≡ 결합에 기인하며 구조내의 알루미늄 한분자의 흡착된 물이 관여된다고 설명하였다. 이러한 소수성은 높은 실리카함량을 갖는 ZSM-5에서도 관찰되었다고 Olson¹²이 보고하였다. 이러한 보고들로 보아 HSY, HUSY, HM 들에 비하여 HZSM-5의 큰 소수성을 예상할 수 있다.

활성저하 속도가(Fig. 2) HZSM-5에선 반응시간이 4시간까지 거의 100%의 전환율을 보이고 그후 16시간까지도 전환율이 95%이상으로 매우 느렸다. 그러나 HM과 HUSY, HSY는 각각 2시간과 3시간 이내에 처음 전환율의 1/3 정도로 감소하였는데 특히 HM에서의 처음 전환율은 HUSY, HSY보다 높으나 더 급격한 활성저하 속도 감소를 보였다. 이는 1차원의 실린더형 세공구조가 방향족 화합물의 생성과 올레핀 중합체등에 의하여 막혀지며 낮은 SiO₂/Al₂O₃의 비가 갖는 낮은 소수성으로 말미암아

메탄올 반응후 생성되는 물에 의한 흡착 때문이라는 설명이 적용될 수 있다고 보여진다. 또, 같은 구조이고 단지 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비만 조금 큰 HUSY가 HSY보다 활성저하가 느린 영향을 주는 것도 생성된 물의 흡착에 의한 방해가 적기 때문이라고 생각되었다.

이러한 설명은 Wang¹³ 등이 HZSM-5와 HY에 대하여 수증기 안정도 조사에 대한 실험으로 수증기를 흘린뒤에 *n*-헥산의 분해반응에 대한 활성을 조사한 결과에서 HY는 급격히 활성이 감소되는데 반하여 HZSM-5는 점진적으로 약간의 감소밖에 안 되었음이 관찰되어 물분자의 작용에 의한 활성저하 속도에 큰차가 있었음을 보인 것과는 통하는 설명이다.

또 코크에 대한 적외선 분광스펙트럼에서 나타난 것을 보면 (Fig. 3) faujasite 구조인 HSY와 HUSY 촉매에 메탄올의 반응후 생긴 코크인 polyaromatics ring과 aliphatics 생성물이 크게 기여되었고 HZSM-5와 HM은 세공구조가 실린더형으로 되어 있어 polyaromatics가 생성되지 않고 alkyaromatics가 코크에 크게 기여된 것으로 보인다. Mordenite의 빠른 활성저하는 HZSM-5는 산소의 10-membered ring인 세공이 교차되는 세공구조를 이루어 세공내 침적된 alkylaromatics에 유동성을 주나, HM의 경우는 비록 산소의 12-membered ring인 세공 크기를 갖으나 1차원의 세공구조를 가지므로 "막힘"효과가 생기는데 기인된다고 보여진다. 한편, 3차원적 세공구조를 지닌 faujasite 촉매에서는 빠른 활성저하는 mordenite와는 달리 비록 polyaromatics ring이 검출되어 세공부피를 크게 감소시켜 준다고는 보여지나 mordenite 매처럼 "막힘"효과는 기대되지않고 56%나 생성되는 물분자에 의한 활성저하가 클 것이라는 생각을 뒷받침해 주는 것으로 보인다. 따라서 HZSM-5에서 활성저하가 느린 것은 비슷한 크기의 세공이 교차되는 세공관 구조를 이루어 tortuosity가 크고 높은 실리카 함량에 기인된 소수성으로 말미암

아 물분자의 흡착에 의한 방해보다는 오히려 세공내 탄화수소를 "씻어주는 효과"가 있는 것으로 생각되었다. 그러므로 ZSM-5 촉매에서 메탄올로부터 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 의 탄화수소 형성은 탈수되어 형성되는 $\text{C}_2\text{-C}_5$ 의 올레핀을 전구물질로 하여 소중합체화 이성화, 고리화 및 수소전이 반응들이 복잡하게 일어나 올레핀, 파라핀, 방향족 화합물, 나프틴들이 생성된다.

이러한 형상 선택성 촉매작용의 느린 활성저하는 ZSM-5의 교차하는 세공관 구조와 높은 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비에 기인한 소수성 때문인 것으로 생각된다.

REFERENCE

1. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meier, *Nature*, **272**, 437 (1978).
2. S. E. Park and H. Chon, *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 97 (1981).
3. W. J. Mattox, *U.S. Pat.*, 3,936,134 (1962).
4. P. B. Venuto and P. S. Landis, *Adv. Catal.*, **18**, 308 (1968).
5. E. A. Swabb and B. C. Gates *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **11**, 540 (1972).
6. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
7. E. G. Derouane, J. B. Nagy, P. Dejaifue, J. H. C. Van Hooff, B. P. Spekman, J. C. Vedrine and C. Naccache, *J. Catal.*, **53**, 40 (1978).
8. P. E. Eberly, Jr., C. N. Kimberlin, W. H. Miller and H. V. Drushel, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, **5**, 193 (1966).
9. D. Eisenbach and E. Gallei, *J. Catal.*, **56**, 377 (1979).
10. D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, **83**, 249 (1979).
11. N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60 (1976).
12. D. H. Olson, W. O. Haag and R. M. Lago, *J. Catal.*, **61**, 390 (1980).
13. I. Wang, T. J. Chen, K. J. Chao and T. C. Tsai, *J. Catal.*, **60**, 140 (1979).