DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 34, No. 4, 1990
Printed in the Republic of Korea

메탄올의 전환반응에서 보로실리케이트의 촉매성질

李啓水† · 趙玟壽 · 鄭炳九 · 徐 錕*
전남대학교 자연과학대학 화학과
*전남대학교 공과대학 공업화학과
(1989. 11. 3 접수)

Catalytic Properties of Borosilicate in Methanol Conversion

Kaesoo Rhee†, Minsoo Cho, Byeonggoo Jeong, and Gon Seo*
Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
**Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*
(Received November 3, 1989)

요 약. 보로실리케이트와 HZSM-5 제올라이트 및 이들의 골격에 철이 일부 치환된 촉매를 제조하여 메탄올의 전환반응에서 촉매성질을 조사하였다. 산점의 세기와 양이 생성물 분포에 미치는 영향을 암모니아의 승온 탈착곡선으로부터 얻어진 산성도와 연관지어 고찰하였다. 강한 산점이 적은 보로실리케이트 촉매에서는 프로필렌 선택도가 높았으나, 강한 산점이 많은 HZSM-5 제올라이트 촉매에서는 방향족 화합물의 선택도가 높았다. 약한 산점이 전환반응에 기여하는지 여부는 확인되지 않았으나, 생성물 선택도는 강한 산점의 양과 관련지어 설명할 수 있었다. 철의 치환으로 약한 산점이 많아졌으나, 전화율이나 올레핀 선택도에는 영향이 없었다.

ABSTRACT. Borosilicate, HZSM-5 zeolite and iron-substituted borosilicate and HZSM-5 zeolite were prepared and their catalytic properties in methanol conversion were studied. The effects of strength and amount of acid site determined from TPD spectra of ammonia on the product distribution was examined. Selectivity to propylene was high over borosilicate with small amount of strong acid site, but selectivity to aromatic compound was high over HZSM-5 zeolite with large amount of the strong acid site. The participation of weak acid site on the conversion did not confirmed, and the product distribution could be explained in terms of the amount of the strong acid site. Although the amount of the weak acid site was increased by substitution of iron, there was no meaningful change in the product distribution.

서 론

HZSM-5 제올라이트를 촉매로 하여 메탄올을 개솔린으로 전환시키는 공정은 공업적인 의미 뿐 아니라, 촉매의 산성도와 세공크기 그리고 반응의 진행 정도에 따라 생성되는 탄화수소의 선택도가 달라져 흥미있는 촉매반응이다[1-4]. HZSM-5 제올라이트 촉매에서 메탄올은 탈수되어 디메틸에테르가 되고 이로부터 에틸렌이나 프로필렌이 생성되며, 이들이 중합되어 만들어진 올레핀으로부터 파라핀과 방향족 화합물이 생성되는 것으로 생각되고 있다. 이 전환반응은 모두 산점에서 진행되나, 생성물 분포에 영향을 주는 인자들이 많고 생성물의 중합이나 크래킹반응이 같이 진행되어 산점세기와 함량이 생성물 분포에 미치는 영향은 확실하게 파악되지 못하였다.

촉매 성질을 달리해주거나 반응의 진행 정도를 조절하면 메탄올 전환반응에서 저급 올레핀이나 방향족 화합물의 선택도가 높아진다[2,3]. 메탄올 저급 올레핀으로 전환시키는 공정은 석유화학 공업의 원

료를 생산하는 방법이기도 하여, 인이나 붕소가 담지된 HZSM-5 제올라이트[5~7], SiO_2/Al_2O_3의 몰비가 높은 제올라이트[8~10], 붕소나 철이 골격에 치환된 분자체[11,12], 세공크기가 작아 방향족 화합물이 생성되지 않는 SAPO-34 분자체[13] 등을 촉매로 이용하여 연구되고 있으며, 이들 촉매의 산성도와 세공크기가 올레핀 선택도에 영향이 큰 것으로 생각되고 있다.

붕소와 실리콘을 골격원소로 하여 ZSM-5 제올라이트와 같은 결정구조를 갖는 보로실리케이트는[14], HZSM-5 제올라이트에 비해 메탄올 전환반응에서 활성은 낮으나 올레핀 선택도가 높고[11,15], 크실렌의 이성화반응이나 톨루엔의 알킬화반응에서는 p-크실렌의 선택도가 높다[16~18]. 메탄올 전환반응에서 보로실리케이트의 올레핀 선택도가 높은 이유는 HZSM-5 제올라이트에 비해 산성도가 약한데 기인되는 것으로 생각되고 있다[11]. 그러나 보로실리케이트의 산성도가 낮은 이유가 붕소에 의해 생성된 산점이 약해서인지 아니면 불순물로 들어있는 알루미늄에 의해 생성되는 산점의 함량이 적어서인지 조차 애매하다[19]. 이러한 의문은 산점의 세기와 함량이 메탄올 전환반응에 미치는 영향으로부터 간접적으로 검토될 수 있다.

제올라이트나 분자체는 금속이온이 들어있는 알카리 용액에 넣고 수열반응시키면, 골격원소의 일부를 치환시킬 수 있다[20]. 골격원소를 치환시키면 산점 세기와 함량이 달라지며 이에 따라 생성물의 분포도 달라지게 된다. 칼륨이 치환된 촉매에서는 방향족 화합물의 선택도가 높으며[21], 철이 치환된 촉매에서는 올레핀 선택도가 높은 것으로 알려져 있다[12].

본 연구는 메탄올 전환반응에서 보로실리케이트의 촉매성질을 조사한 것이다. 산점의 세기와 함량이 다른 보로실리케이트와 HZSM-5 제올라이트, 올레핀 선택도가 높다고 알려진 철을 골격에 치환시킨 보로실리케이트 및 HZSM-5 제올라이트를 제조하여 메탄올 전환반응에서 이들의 촉매성질을 조사하였다. 반응온도에 따른 생성물 분포를 암모니아의 승온탈착곡선으로부터 조사한 산성도와 관련지어 고찰하였다.

실 험

촉매의 제조. 0.7 TPABr-0.9 NaOH-H_3BO_3-4.7 SiO_2-227 H_2O 혼합물을 150~160 ℃에서 수열반응시켜 보로실리케이트를 합성하였다[17,22]. 붕산 (Yakuri 99.5%) 용액에 콜로이드 실리카 (Du Pont Ludox HS-40, SiO_2 40%, H_2O 59.5%, Na_2O 0.41%)를 가하여 2시간 동안 강하게 교반한 후, 수산화나트륨 (Yakuri, 95%)과 브롬화 테트라프로필 암모니움 (TPABr, Aldlich 98%)을 가하여 합성모액을 준비하였다. 합성모액을 24시간 동안 25 ℃의 순환 항온조에 넣어 묵힌 후 미리 승온되어 있는 고압반응솥에 넣어 3~4일간 반응시켰다. 고체 생성물을 세척하고 여과하여 110 ℃에서 건조하였다. 합성된 보로실리케이트를 540 ℃에서 4시간 동안 가열하여 유기 양이온을 제거하였다. 질산 암모니움 (Fluka 98%) 1 N 용액에 40 ℃에서 3일간 담궈두어 불순물로 들어있는 금속이온을 암모니움 이온으로 교환시키고, 550 ℃로 서서히 승온시켜 4시간 가열하여 H-형 보로실리케이트를 얻었다.

수산화알루미늄 (Fluka 64%), 수산화나트륨 (Yakuri 95%), 콜로이드 실리카 (Du Pont, Ludox HS-40)와 수산화 테트라프로필 암모니움 (Fluka 20% aqueous solution)을 혼합하여 다음 조성의 합성모액을 준비하였다[23,24].

14TPAOH-9.0 Na_2O-Al_2O_3-70 SiO_2-3000 H_2O

25 ℃ 항온조에서 24~48시간 교반 후 pH가 10이 되도록 황산 (덕산 95%)으로 조절하여 고압반응솥에 옮겨 175 ℃에서 3일 동안 결정화시켰다. 증류수로 세척한 후, 여과하여 얻어진 ZSM-5 제올라이트를 110 ℃에서 하루 동안 건조시키고, 550 ℃에서 3시간 소성시켜 유기 양이온을 제거하였다. 소성시킨 ZSM-5 제올라이트는 1 N 질산암모니움 (Fluka 98%) 용액에서 80 ℃에서 3일 동안 이온교환시켰다. 암모니움 이온으로 교환된 제올라이트를 110 ℃에서 하루 건조시키고, 550 ℃로 서서히 승온하여 3시간 소성시켜 암모니아가 제거된 HZSM-5 제올라이트 촉매를 제조하였다.

수산화나트륨 (Yakuri 95%)과 산화철 (Ishizu 99%) 혼합물에 보로실리케이트 또는 HZSM-5 제올라이트를 가하여 교반 후 고압반응솥에 넣어 100 ℃에서 35시간 반응시켰다[20]. 촉매로 사용한 보로실리케이트 및 HZSM-5 제올라이트와 SiO_2/B_2O_3 또는 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 비슷한 보로실리케이트 및 HZSM-5 제올라

이트를 택하여 철을 치환하였다. 반응 후 원심분리기를 이용하여 세척하고 여과하였다. 0.1 N HCl 용액으로 24시간 접촉시켜 이온교환 하였으며 세척하고 여과한 후 110 ℃에서 건조시켜 철이 일부 치환된 보로실리케이트와 HZSM-5 제올라이트를 제조하였다.

보로실리케이트를 Boro, HZSM-5 제올라이트를 HZ, 철이 일부 치환된 보로실리케이트를 Fe/Boro, 철이 일부 치환된 HZSM-5 제올라이트를 Fe/HZ로 약하여 표기하였다.

촉매의 물성 조사. 촉매의 결정구조는 X-선 회절분석기(Rigaku X-ray diffractometer CuKα, 30 kV, 15 mA, Ni-filter)를 사용하여 얻은 X-선 회절 패턴으로 조사하였으며, 결정 모양은 전자현미경(Jeol JSM-35 C)으로 관찰하였다. 습식 분석방법으로 붕소, 철 알루미늄의 함량을 구하였으며, 중량법으로 실리콘 함량을 결정하였다. TG/DTA(Seiko I SSC-5000)로 철 치환에 따른 열적 안정성을 비교하였다. BET 표면적은 부피흡착량 측정장치를 이용하여 액체질소 온도에서 얻은 질소의 흡착 등온선으로부터 계산하였다.

촉매의 산성도는 암모니아의 승온 탈착곡선으로 검토하였다. 촉매 0.2 g을 외경이 1/4″인 스테인레스 강관 반응기에 넣고 헬륨기류 중에서 550 ℃로 2시간 활성화시켰다. 80 ℃로 냉각시킨 후 6-port sampling valve를 이용하여 충분히 포화되도록 암모니아를 5회 이상 주입하였다. 80 ℃에서 헬륨의 유량을 240 cm^3/min으로 높여 약하게 흡착된 암모니아를 충분히 배기시킨 후, 12 ℃/min로 승온시키면서 열전도도 검출기로 탈착곡선을 얻었다.

메탄올 전환반응. 상압 고정층 유통식 반응장치로 메탄올의 전환반응을 조사하였다. 촉매 0.2 g을 외경이 1/4″인 스테인레스 반응기 중심부의 석영솜 위에 충진하였으며, 아르곤기류 중에서 550 ℃로 3시간 활성화시켰다. 주사기 펌프(Sage Model 341 A)로 메탄올(Junsei 99.6%)을 200 ℃로 예열된 기화기에 공급하였으며, 운반기체인 아르곤과 혼합되어 촉매층을 지나도록 하였다. 메탄올 분압은 0.258기압 (WHSV : 1.95 h^{-1})으로 조절하였다. 전환반응은 350~500 ℃ 범위에서 조사하였으며, PID 온도조절기 (Research Industry Co., Model 63911)로 ± 0.5 ℃ 범위내로 조절하였다. 반응물과 생성물은 6-port sampling valve를 이용하여 직접 연결된 기체크로마토그래피(Varian Aerograph 1420)에 보내어 Porapak Q (1/8″×15″)컬럼을 이용하여 분석하였다. 컬럼온도 40 ℃에서 10분 유지 후 220 ℃까지 15 ℃/min으로 승온시켰다. 반응물의 전화율과 생성물에 대한 선택도는 탄소수를 기준으로 하여 다음과 같이 정의하였다.

Conversion,

$$C = \frac{\text{Number of moles of methanol consumed}}{\text{Number of moles of methanol fed}} \times 100$$

Selectivity to a given hydrocarbon,

$$S = \frac{\text{Number of moles the hydrocarbon produced} \times \text{Number of C atoms in the molecular formular}}{\text{number of moles of methanol consumed}} \times 100$$

결과 및 고찰

촉매의 물성 및 흡착특성. 합성하여 소성시킨 후 촉매로 사용한 보로실리케이트(Boro)와 HZSM-5 제올라이트(HZ)의 X-선 회절패턴을 *Fig.* 1에 보였다. Boro와 HZ 촉매의 회절패턴은 모양이나 세기가 서로 같았으며, 문헌에[14,18] 보고되어 있는 결과와도 일치되었다. 이는 두 물질의 구조가 동일하기[25] 때문에 구성성분에 의한 차이가 적어 회절패턴이 같다고 생각되었다. 알카리 용액에서 골격내에 철을 치환시킨

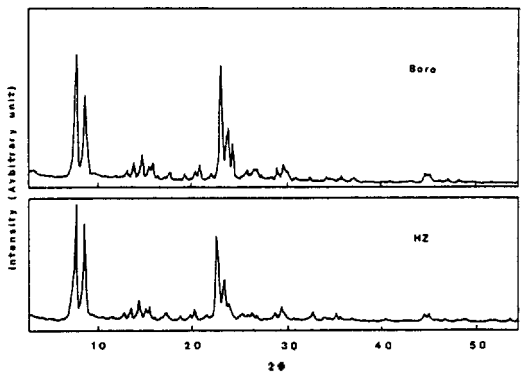

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Boro and HZ catalysts.

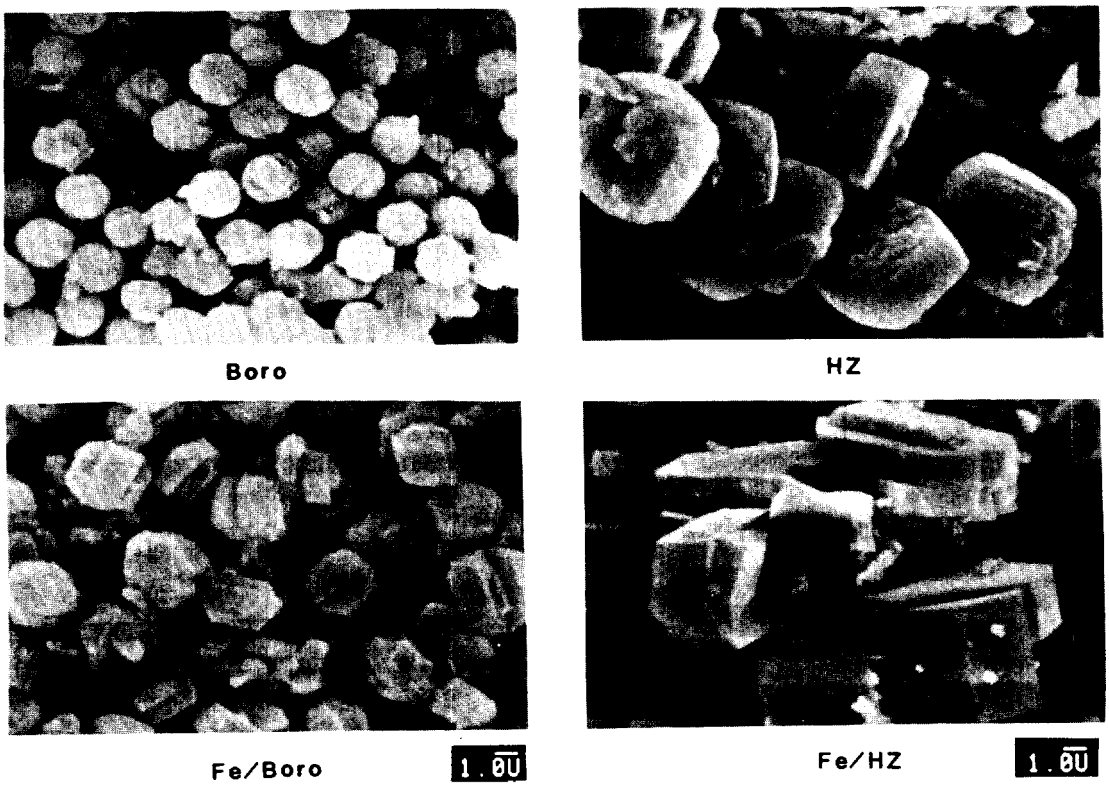

Fig. 2. SEM photos of Boro, Fe/Boro, HZ, and Fe/HZ catalysts.

Table 1. Chemical composition and surface area of catalyst

Catalyst	Composition				SiO_2/Al_2O_3	SiO_2/B_2O_3	Surface area, m^2/g
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	B_2O_3			
Borosilicate	91.6	0.18	—	0.87	850	122	389
Fe/Borosilicate	89.6	0.19	4.15	0.74	810	140	366
HZSM-5	95.6	2.40	—	—	80	—	380
Fe/HZM-5	92.2	1.36	4.40	—	115	—	393

Fe/Boro와 Fe/HZ 촉매 역시 X-선 회절패턴이 동일하여, 철이 치환되어도 결정구조에는 변화가 없었다. *Fig.* 2에는 사용한 촉매들의 전자현미경 사진을 보였다. 결정모양은 소성전후에 달라지지 않았으며, 모양이 완벽하지는 않으나 모두 팬타실 제올라이트의 특징인 육각형 모양을 보여주었다. 반응물이나 생성물의 확산이 결정크기나 모양에 따라 차이가 있을 수 있어, 가급적 결정크기나 모양이 비슷한 것을 선정하여 촉매로 사용하였다. Boro와 Fe/Boro 촉매는 6 μm 정도, HZ와 Fe/HZ 촉매는 7 μm 정도의 크기였다.

Table 1에는 제조한 촉매의 화학조성과 표면적을 정리하였다. 합성한 Boro 촉매에는 실리콘과 붕소외에 소량의 알루미늄이 섞여있다. 합성에 사용한 콜로이드실리카(Ludox HS-40)에 불순물로 들어있는 알루미늄이 보로실리케이트의 골격내에 들어간 것으로 생각된다[19]. 알루미늄 함량은 0.2% 이하이고 SiO_2/Al_2O_3 몰비로는 810~850이어 알루미늄이 많이 들어있지는 않으나, 알루미늄에 의해 Si-O-Al 결합이 생성되었다면 보로실리케이트에 HZSM-5 제올라이

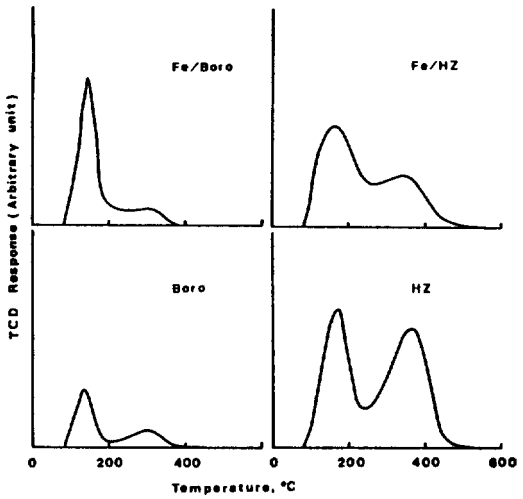

Fig. 3. TPD profiles of ammonia from Boro, Fe/Boro, HZ, and Fe/HZ catalysts.

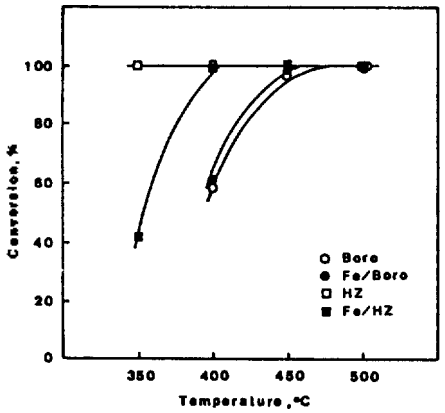

Fig. 4. Conversion of methanol at various temperatures. P_{MEOH}: 0.258 atm, WHSV: 1.95 h^{-1}.

트가 소량 섞여있는 것으로 생각할 수도 있다. Fe/Boro와 Fe/HZ 촉매를 제조할 때 사용한 보로실리케이트와 HZSM-5 제올라이트는 Boro와 HZ 촉매와 SiO_2/B_2O_3의 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 유사한 것을 선택하였다. 합성규모의 제한으로 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 약간 다른 HZSM-5 제올라이트로 철이 치환된 Fe/HZ 촉매를 제조하였으므로, 철의 치환효과는 정성적인 비교에 그쳤다. Fe/HZ와 Fe/Boro 촉매는 200 ℃ 이하에서 탈수로 인하여 질량이 감소되나, 이보다 높은 온도에서는 800 ℃까지도 질량변화나 발열이 열분석 결과에서 나타나지 않았다. 메탄올 전환반응을 조사한 300~500 ℃ 범위에서는 철의 치환에 관계없이 구조가 유지되는 것으로 생각된다.

암모니아의 승온 탈착곡선을 *Fig.* 3에서 보였다. 어느 촉매에서나 200 ℃에서 250 ℃ 범위를 경계로 낮은 온도와 높은 온도에서 탈착되는 두 개의 탈착피크가 나타난다. 낮은 온도에서 나타나는 탈착피크는 Topsoe 등이[26] 분류한 β피크와 같은 온도범위에서 관찰되었으며, 높은 온도에서 나타나는 탈착피크는 γ피크에 해당되었다. α피크에 해당되는 피크는 관찰되지 않았다. Boro 촉매에서의 탈착피크는, HZ 촉매에 비해 두 피크 모두 면적도 상당히 작고 탈착피크의 최고점 온도도 낮았다. Fe/Boro 촉매는 Boro 촉매에 비하여 γ피크의 면적이나 최고점 온도는 비슷한데 비해, β피크의 면적은 대단히 크다. HZSM-5 제올라이트에 철을 치환시킨 Fe/HZ 촉매에서는 HZ 촉매와 비슷한 형태를 보여주었다. Fe/HZ 촉매의 SiO_2/Al_2O_3 몰비는 115로 HZ 촉매의 80보다 크기 때문에, 알루미늄 함량이 적어 산점의 함량도 작을 것으로 생각된다. γ피크는 예상대로 적게 나타났지만, β피크는 HZ 촉매에서와 거의 비슷하였다. β피크가 큰 점으로부터 철이 골격에 치환되어 Si-O-Fe 결합을 형성하므로 산점이 생성되었으나, 이들은 모두 약한 산점인 것으로 생각된다. 산화물 형태로 담지되었다면 산점이 차폐되어 산점이 적을 것이므로[15], 표면적이 달라지지 않으면서 산점이 많아진 것은 철이 골격에 치환되었음을 보여 주는 것이다.

산촉매에서 메탄올 전환반응의 생성물은 올레핀을 비롯하여 파라핀 및 방향족 화합물 등으로 다양하다. 반응이 진행됨에 따라 탄소가 석출되어 활성저하도 진행된다. 반응 초기에는 어느 촉매에서나 활성이 약간 저하되었지만, 2시간 후에는 전화율이나 선택도가 일정해졌다. 전화율이나 선택도는 반응시작 후 2시간 때의 값으로 결정하였다.

반응온도에 따른 전화율을 *Fig.* 4에 나타내었다. 350 ℃에서 Boro와 Fe/Boro 촉매에서는 반응이 진행되지 않았고, 400 ℃에선는 전화율이 60% 정도였다. Fe/HZ 촉매에서 전화율은 350 ℃에서 40% 정도였으나 HZ 촉매에서는 이 온도범위에서 메탄올이 모두 탄화수소로 전화되었다. 그리고 철의 치환여부는 전화율에 별 영향이 없었다. 동일한 반응조건에서 전

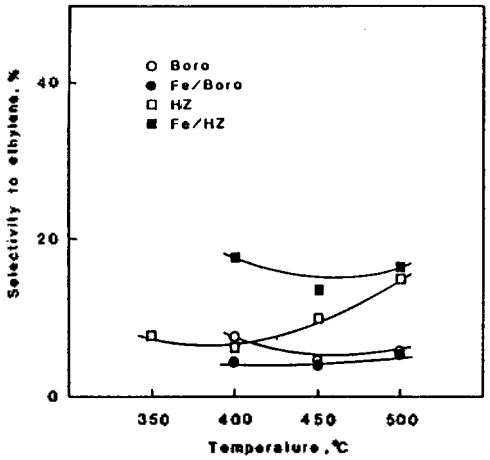

Fig. 5. Selectivities to ethylene in methanol conversion at various temperatures. P_{MEOH}: 0.258 atm, WHSV: 1.95 h^{-1}.

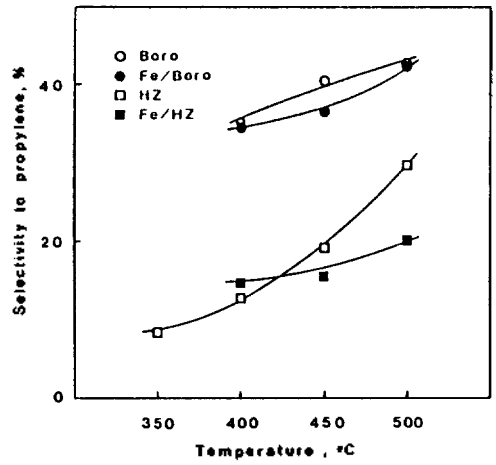

Fig. 6. Selectivities to propylene in methanol conversion at various temperature. P_{MEOH}: 0.258 atm, WHSV: 1.95 h^{-1}.

화율을 나타낸 것이므로, 보로실리케이트 촉매가 HZSM-5 촉매에 비해 촉매 활성이 낮은 셈이다. 350 ℃에서 Fe/HZ 촉매의 전화율이 낮았으며 보로실리케이트 촉매에서는 반응이 진행되지 않아, 350 ℃에서는 HZ 촉매의 선택도만을 결과로 다루었다.

Fig. 5에는 반응온도에 따른 에틸렌 선택도를 나타내었다. 보로실리케이트와 HZSM-5 제올라이트 촉매에서 상당히 다른 경향을 보이고 있다. Boro와

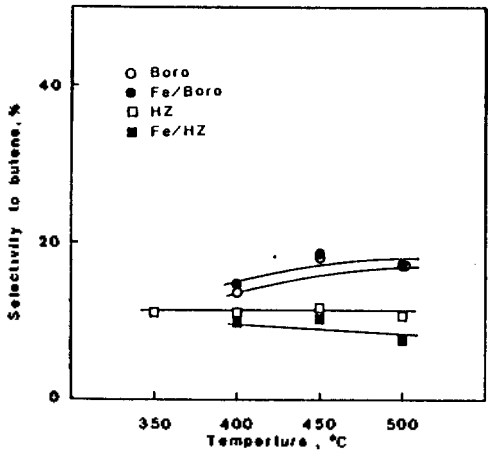

Fig. 7. Selectivities to butenes in methanol conversion at various temperatures. P_{MEOH}: 0.258 atm, WHSV: 1.95 h^{-1}.

Fe/Boro 촉매에서 에틸렌 선택도가 5% 내외인데 비해, HZSM-5 제올라이트에서는 15% 정도로 높았다. Boro, Fe/Boro와 Fe/HZ 촉매에서는 반응온도에 따른 변화가 없었으나, HZ 촉매에서는 반응온도가 400 ℃ 이상으로 높아지면 에틸렌 선택도가 높아졌다. 에틸렌 선택도와 달리 *Fig.* 6에 보인 프로필렌 선택도는 Boro와 Fe/Boro 촉매에서 높았다. Boro와 Fe/Boro 촉매에서 프로필렌 선택도는 35~40% 정도이나 HZ와 Fe/HZ 촉매에서는 15~20%로 낮았다. HZ 촉매에서 프로필렌 선택도가 350 ℃에서 10%로 낮았으나, 500 ℃에서는 30%로, 반응온도에 따른 선택도의 증가 정도가 다른 촉매에 비해 컸다.

Fig. 7에 보인 부텐 선택도는 보로실리케이트 촉매에서 약간 높았을 뿐 반응온도에 관계없이 거의 일정한 값을 보이고 있다. *Fig.* 8에는 방향족 화합물의 선택도를 보였다. 반응온도에 관계없이 어느 촉매에서나 일정하였으며, HZ 촉매에서 높고 Boro 촉매에서 낮았다. *Fig.* 9에 보인 C_2-C_4 파라핀의 선택도 역시 비슷한 경향을 보이나, HZ 촉매에서 반응온도가 높아지면 선택도가 낮아지는 점이 특이하다. *Fig.* 10에 보인 C_5, C_6, C_7 지방족 화합물의 합인 C_5^+의 선택도는 어느 촉매에서나 반응온도가 높아지면 감소되는 경향을 보인다. Fe/HZ 촉매에서는 반응온도에 따라 감소되는 점은 확실하나 정도는 애매하였다.

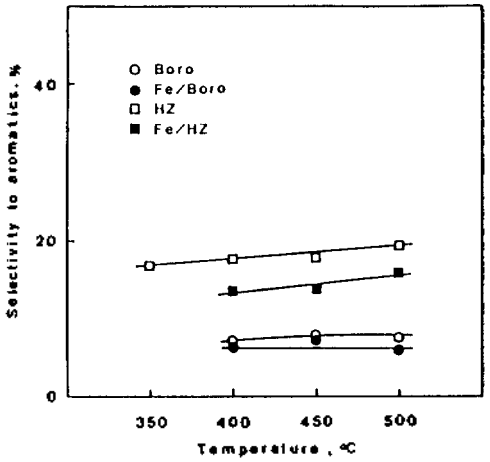

Fig. 8. Selectivities to aromatic in methanol conversion at various temperatures. P_{MEOH}: 0.258 atm. WHSV: 1.95 h^{-1}.

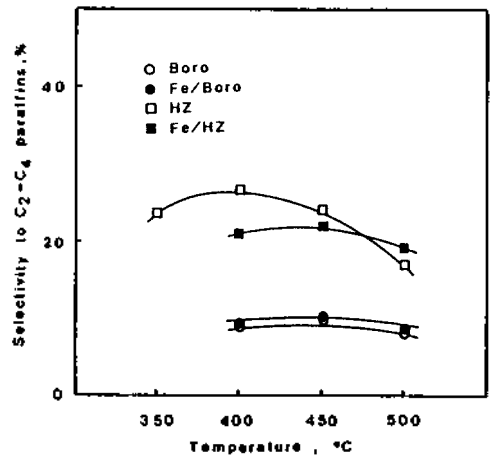

Fig. 9. Selectivities to C_2-C_4 paraffins in methanol conversion at various temperatures. P_{MEOH}: 0.258 atm. WHSV: 1.95 h^{-1}.

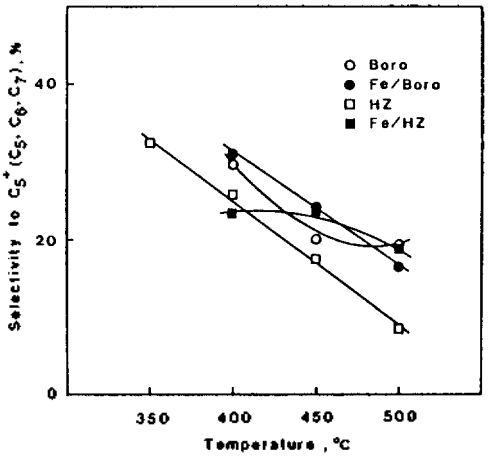

Fig. 10. Selectivities to C_5^+ (C_5, C_6, C_7) in methanol conversion at various tempeatures. P_{MEOH}: 0.258 atm. WHSV: 1.95 h^{-1}.

고 찰

암모니아의 승온 탈착곡선에서 강한 산점을 나타내는 γ피크가 Boro 촉매에서는 HZ 촉매에 비해 대단히 작아 강한 산점이 매우 적음을 보여준다. SiO_2/B_2O_3 몰비가 122인 Boro 촉매에서 암모니아의 전체 탈착량이 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 80인 HZ 촉매에 비해 1/6 정도이고, γ피크만 비교하면 1/8정도에 불과하였다. Si-O-B 결합마다 Si-O-Al 결합과 비슷한 세기의 산점이 생성된다면, 탈착피크의 면적은 2/3 정도여야 한다. Boro 촉매에서 탈착량이 매우 작다는 점은, 산점 세기가 매우 약하여 80℃에서 배기할 때 많이 탈착되어 흡착되어 남아있는 암모니아가 적은 것으로 생각된다. Fe/HZ 촉매의 SiO_2/Al_2O_3 몰비와 Boro 촉매의 SiO_2/B_2O_3 비가 비슷하나, 암모니아의 탈착 피크가 Boro 촉매에서 현저히 작은 점도 Si-O-B 결합에서 생성된는 산점이 약함을 보여주는 결과이다. Boro 촉매에 알루미늄이 소량 불순물로 들어있다. 알루미늄도 산점을 생성시킬 수 있으나, 알루미늄 함량이 아주 적고 HZSM-5 제올라이트에서 약한 산점과 강한 산점이 비슷하게 생성된다는 점을 고려하면, Boro 촉매의 강한 산점 일부가 불순물에 의한 것으로 볼 수 있으나 그 양이 많지는 않을 것으로 생각된다.

철이 골격에 치환되면 Si-O-Fe 결합이 생성되고 이로 인해 산점이 생성된다. Fe/HZ 촉매에서 β 피크가 대단히 크다. Boro 촉매와 비교하면 Fe/Boro 촉매에서 γ피크는 비슷하나 β피크가 매우 크다. 이로부터 철이 치환되면 β피크와 관련되는 약한 산점이 생성된다고 정리할 수 있다. 철-실리케이트의 암모니아 승온 탈착곡선에서 β피크는 대단히 크나 γ 피크는 작다는 점도[12], Si-O-Fe 결합에서 약한 산점이 생성됨을 보여주는 결과이다.

프로필렌의 선택도는 보로실리케이트 촉매에서 높고 HZSM-5 촉매에서 낮았다. 그러나 반응온도가

높아지면 프로필렌 선택도가 증가되는 정도는 HZ 촉매에서는 크나 다른 촉매에서는 적었다. 에틸렌 선택도는 보로실리케이트 촉매에서 낮고 HZSM-5 촉매에서 높다. 부텐 선택도는 보로실리케이트 촉매에서 약간 높았으며, 어느 촉매에서나 반응온도가 달라져도 거의 일정하였다. 방향족 화합물의 선택도는 HZ 촉매에서 높았으나, 반응온도와는 상관성이 약하였다. C_2/C_4 파라핀 역시 HZ 촉매에서 높았으나 반응온도에 따라 낮아지는 경향을 보였고, C_5^+ 지방족 화합물은 어느 촉매에서나 반응온도가 높아지면 감소되었다.

이 실험에서 사용한 네 종류의 촉매는 세공구조는 동일하나 산성도가 다르다. HZ 촉매와 Fe/HZ 촉매는 약한 산점의 양은 비슷하나, 강한 산점이 HZ 촉매에서 많다. Fe/HZ 촉매와 Fe/Boro 촉매에서는 약한 산점은 비슷하지만 강한 산점이 Fe/Boro 촉매에서는 매우 적다. 이에 대해 Fe/Boro 촉매는 강한 산점은 서로 비슷하나 약한 산점은 Fe/Boro 촉매에서 많다. 강한 산점순으로 보면 HZ>Fe/HZ≫Fe/Boro≃Boro 촉매순이고 약한 산점순으로 보면 HZ≃Fe/HZ>Fe/Boro≫Boro 촉매순이다.

약한 산점의 양이 크게 다른 Fe/Boro와 Boro 촉매가 전화율이나 생성물 선택도에서 의미있는 차이를 보이지 않는다는 점에서, 또 HZ와 Fe/HZ 촉매의 선택도 차이는 강한 산점 함량 차이로 설명될 수 있다는 점에서, 약한 산점은 전환반응에 관여하지 않으며, 약한 산점의 양은 전화율이나 선택도에 영향을 주지 않는다고 생각된다. 이는 HZSM-5 촉매에서 강한 산점의 양과 전화율의 상관관계를 조사하여 강한 산점만이 전환반응에 활성이 있다는 주장과도[27] 일치되는 것이다. 약한 산점에서 메탄올의 탈수, 중간 정도의 산점에서 올레핀의 중합, 강한 산점에서 방향족 화합물이 생성되는 탈수소 고리화 반응과 탄화수소가 크래킹되는 반응이 진행된다는 설명도[28] 있으나, 보로실리케이트와 HZSM-5 제올라이트의 촉매성질을 설명하는 데에는 적합하지 않았다. 약한 산점에서 초기 올레핀이 중합되어 C_5^+가 생성되는 것으로 생각하여, C_5^+의 선택도가 보로실리케이트 촉매에서 높다하여 약한 산점이 기여한 것으로 설명할 수도 있겠으나, 이보다는 강한산점이 적어 C_5^+가 크래킹되지 않은 것으로 볼 수도 있다.

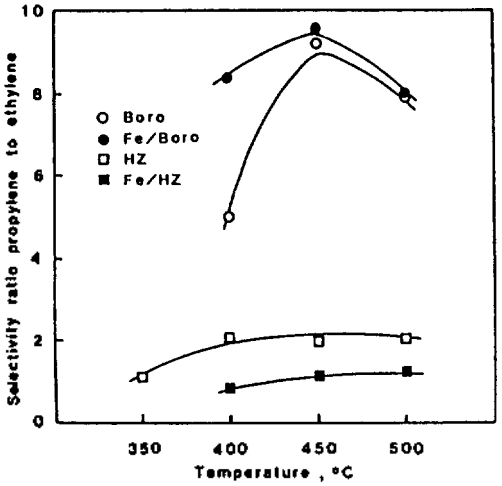

Fig. 11. Selectivity ratio of propylene to ethylene in methanol conversion at various temperatures. P_{MEOH}: 0.258 atm, WHSV: 1.95 h^{-1}.

반응온도가 높아지면 C_5^+의 선택도가 감소되는 경향은 어느 촉매에서나 비슷하면서도, 강한 산점이 적은 보로실리케이트에서 C_5^+의 선택도가 높다는 점은, 크래킹반응의 가능성이 적기 때문으로 설명하는 것이 더욱 합리적이라고 생각된다.

Inui 등은[12] 철-실리케이트를 촉매로 사용하면 메탄올 전환반응에서 올레핀 선택도가 매우 높은데, 이는 산성도가 적절할 뿐 아니라 철에 의해 수소전환반응의 속도가 느려지므로 파라핀과 방향족 화합물의 생성이 억제된다고 설명하였다. 그러나 이 실험에서는 골격에 철이 치환되었다고 해서 올레핀 선택도가 증진됨을 확인할 수 없었다. 보로실리케이트와 철이 치환된 보로실리케이트가 전화율이나 선택도가 서로 일치된다는 점에서, 골격에 치환된 철에 의한 특별한 기여를 확인할 수 없었다. 보고되어 있는 철-실리케이트의 암모니아 승온 탈착곡선에서는 β 피크는 대단히 크고 γ피크는 매우 적었다. 즉 약한 산점이 많은 반면 강한 산점은 적은 점이 보로실리케이트와 비슷하였다. 골격에 치환된 철의 특별한 기능보다는 강한 산점이 적으므로 철-실리케이트 촉매에서 올레핀 선택도가 높다고 보는 설명도 가능하다고 생각된다.

Fig. 11에 반응온도에 따른 프로필렌과 에틸렌의 선택도 비를 보였다. Fe/HZ 촉매에서는 어느 온도

에서나 1근처 값이나, HZ 촉매에서는 350 ℃에서는 1이었으나 400 ℃ 이상에서는 2정도의 값을 보인다. 이에 대히 Boro나 Fe/Boro 촉매에서는 8~9 정도의 값을 보인다. 400℃에서 Boro와 Fe/Boro 촉매간에 이 비가 크게 다르나, 이는 에틸렌 선택도가 3~4% 달라 이 비가 크게 달라진 것이어서 의미있게 다루지 않았다. 강한 산점이 적은 보로실리케이트에서는 프로필렌이 많이 생성되나 강한 산점이 많은 HZSM-5 제올라이트에서는 에틸렌도 상당량 생성된다. 메탄올 전환반응에서는 초기 올레핀으로 에틸렌이 생성된다고 주장되어 왔으나[1~4,29], 에틸렌의 반응성, 접촉시간에 따른 에틸렌과 프로필렌의 반응결과로부터 프로필렌이 초기 올레핀이라는 주장도 제시되고 있다[30,31]. 강한 산점이 적어 반응의 진행정도가 낮은 촉매에서 프로필렌이 많이 생성되므로 프로필렌을 초기 올레핀으로 보는 것은 성급한 주장일 수 있으나, 에틸렌을 초기 올레핀으로 생각하는 것은 더욱 곤란하다. 에틸렌과 프로필렌은 초기 올레핀일 수 있으나 생성물이 크래킹되 생성되기도 하므로, 반응의 진행정도만으로 이들의 선택도를 설명하기 어렵다.

반응온도가 높아지면 촉매에 따라 정도는 다르지만, C_5^+의 선택도가 낮아지며 프로필렌 선택도가 높아진다. 이는 크래킹반응의 진행으로 올레핀이 생성되는 경로에 의한 것이다. 크래킹반응이 활발할 것으로 생각되나 HZ나 Fe/HZ 촉매에서는 반응온도에 관계없이 프로필렌/에틸렌의 선택도 비가 1~2였다. 따라서 낮은 온도에서도 프로필렌의 선택도가 보로실리케이트 촉매에서 높은 점을 크래킹반응의 진행정도와 직접적으로 연관시키기는 어렵다. 프로필렌을 초기 올레핀이라고 보면, 생성된 프로필렌은 에틸렌 및 부텐으로의 재평형반응을 거쳐 추가반응이 일어난다고 보아야 하나[32], 재평형반응을 거쳐지는 여부를 확인하기도 쉽지 않다. 다시 말하면, 부텐 선택도와 에틸렌 선택도 사이에 뚜렷한 상관성이 없으며, 이들이 소모되는 추가반응이나 생성되는 크래킹반응이 동시에 진행되고 있기 때문에 저급 올레핀들의 반응을 직접적으로 확인하기 어려운 것이다

강한 산점의 양이 올레핀 선택도와 상관성이 있다면, 메탄올이나 다메틸에테르로부터 생성되는 초기 올레핀은 바로 중합하여 긴 지방족 화합물을 생성하며, 강한 산점의 함량에 따라 이들의 크래킹되는 방법이 달라 올레핀 선택도가 달라진다는 설명도 가능하다. 즉 강한 산점이 많은 HZSM-5 제올라이트 촉매는 낮은 온도에서 탈수소고리화반응을 촉진시켜 방향족 화합물의 선택도가 높으나, 반응온도가 높아지면 많은 산점에서 크래킹이 진행되므로 강한 산점이 많은 촉매에서 절단되는 단위가 많아져 에틸렌 선택도가 높아진다는 설명이다. 이러한 설명은 강한 산점이 적은 보로실리케이트와 SiO_2/Al_2O_3 몰비가 큰 HZSM-5 제올라이트[32], 또는 안이 담지되어 강한 산점이 부분적으로 중화된 HZSM-5 촉매[33] 등에서 프로필렌 선택도가 크다는 점으로도 뒷받침된다. 반응온도가 낮고 활성이 낮은 촉매에서 C_5^+의 선택도가 높으며, 초기 올레핀의 생성단계에도 탄소-탄소 결합이 이루어지도록 비교적 활성이 큰 산점이 있어야 하며, 전화율이나 선택도가 강한 산점과 관련이 크다는 점에서, 초기 올레핀의 중합체가 크래킹되는 방법이 올레핀 선택도 결정과 관련이 큰 것으로 설명될 수 있다. 그러나 이를 확인하기 위해서는 지방족 화합물의 크래킹반응 등, 보다 많은 실험결과가 뒷받침되어야 하리라 생각한다.

결 론

1. 보로실리케이트는 메탄올 전화반응에서 HZSM-5 제올라이트보다 활성은 낮았으나, 올레핀 선택도가 높고 방향족 화합물과 파라핀의 선택도가 낮았다. 보로실리케이트에서 생성된 올레핀의 대부분은 프로필렌으로, HZSM-5 제올라이트에서 에틸렌이 많았던 점과 크게 달랐다. 강한 산점의 함량과 방향족 화합물 및 파라핀 선택도사이에 상관성이 컸으며, 강한 산점의 함량이 적어지면 프로필렌 선택도가 높아졌다.

2. 메탄올 전환반응의 전화율이나 생성물 선택도는 강한 산점의 함량과 상관성이 있었으며, 약한 산점의 기여는 확인할 수 없었다. 철이 골격에 치환되어 생성된 산점은 약한 산점이어 전화율이나 선택도에 대한 철의 치환효과는 나타나지 않았다. 철이 치환된 촉매에서도 철의 기여를 고려하지 않은 강한 산점의 함량만으로 생성물 선택도의 정상적인 예측이 가능하였다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. S. L. Meisei, J. P. McCullough, C. H. Lechaler, and P. B. Weisz, *CHEMTECH.*, **6**, 86 (1976).
2. C. D. Chang, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **25**, 1 (1983).
3. C. D. Chang, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **26**, 323 (1984).
4. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *CHEMTECH.*, **17**, 624 (1987).
5. S. A. Butter and W. W. Kaeding, *U. S. Patent*, 3, 972,832 (1976).
6. W. W. Kaeding and S. A. Butter, *J. Catal.*, **61**, 155 (1980).
7. J. C. Vedrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, and S. Zhou, *J. Catal.*, **73**, 147 (1982).
8. T. Inui, H. Matsuda, and Y. Takagami, Proc. 6th Intern. Zeolite Conf., 316 (1983).
9. C. D. Chang, C. T. -W. Chu, and R. F. Socha, *J. Catal.*, **86**, 289 (1984).
10. M. M. Wu and W W. Kaeding, *J. Catal.*, **88**, 478 (1984).
11. N. A. Kutz, *ACS Symp. Ser.*, **368**, 532 (1988).
12. T. Inui, H. Matsuda, O. Yamase, H. Nagata, K. Fukuda, T. Ukawa, and A. Miyamoto, *J. Catal.*, **98**, 491 (1981).
13. J. A. Rabo, Proc. Korea-U.S.A. Catalysis Workshop, Seoul (Oct. 1987).
14. M. Taramasso, G. Perego, and B. Notari, Proc. 5th Intern. Conf. Mol. Sieves, 40 (1980).
15. G. Coudurier and J. C. Vedrine, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf., 640 (1986).
16. M. R. Klotz, *U. S. Patent*, 4,268,420 (1981).
17. M. R. Klotz, *U. S. Patent*, 4,269,813 (1981).
18. R. B. Borade, A. B. Halgeri and T. S. R. Prasada Rao, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf., 851 (1986).
19. C. T. -W. Chu, G. H. Kuehl, R. M. Lago, and C. D. Chang, *J. Catal.*, **93**, 451 (1985).
20. J. M. Thomas and X. S. Liu, *J. Phy. Chem.*, **90**, 4843 (1986).
21. H. Kitagawa, Y. Sendoda, and Y. Ono, *J. Catal.*, **101**, 12 (1986).
22. M. R. Klotz and S. R. Ely, *U. S. Patent*, 4,285,919 (1981).
23. Z. Gabelica, E. G. Derouane, and N. Blom, *ACS Symp. Ser.*, **248**, 219 (1984).
24. R. J. Argauer and G. R. Landolt, *U. S. Patent*, 3, 702,886 (1976).
25. Z. Gabelica, G. Debras and J. B. Nagy, in "Catalysis on the Energy Scene", S. Kaliaguine and A. Mahay, Ed., 113 (1984).
26. N. Y. Topsoe, K. Pederson, and E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 41 (1981).
27. W. G. B. Mandersloot, C. P. Nicolaides, and M. S. Scurrell, *Appl. Catal.*, **27**, 393 (1986).
28. T. Inui, T. Suzuki, M. Inoue, Y. Murakami, and Y. Takagami, in "Structure and Reactivity of Modified Zeolite", P. A. Jacobs, *et al.* Ed., Amsterdam 201 (1984).
29. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
30. R. M. Dessau and R. B. Lapierre, *J. Catal.*, **78**, 136 (1982).
31. R. M. Dessau, *J. Catal.*, **99**, 111 (1986).
32. H. Okado, H. Shoju, K. Kawamara, Y. Kohtaku, Y. Yamazaki, T. Sano, and H. Takaya, *J. Chem. Soc. Japan*, 18 (1988).
33. 서 곤, 송요순, 변대홍, 하백현, 화학공학, **26**, 591 (1988).