

제올라이트와 분자체 촉매에서 메탄올 전환 반응의 기구

서 곤[†] · 민병구

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주시 북구 용봉동 300
(2006년 7월 18일 접수, 2006년 7월 26일 채택)

Mechanism of Methanol Conversion over Zeolite and Molecular Sieve Catalysts

Gon Seo[†] and Byung Goo Min

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300, Yongbong-dong, Puk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 18 July 2006; accepted 26 July 2006)

요 약

원유가 급등으로 메탄올에서 저급 올레핀을 제조하는 공정에 대한 관심이 높아지고 있다. 제올라이트와 SAPO 분자체 촉매에서 메탄올의 탄화수소로 전환 반응을 저급 올레핀 생성 단계에 중점을 두고 고찰하였다. 구조가 명확한 중간체를 근거로 하는 직접(direct) 반응기구와 구조가 애매한 탄화수소 모체를 활성점으로 보는 탄화수소 활성체(hydrocarbon pool) 반응기구의 합리성을, 메탄올 전환 반응의 유도기간, 생성물의 선택성, 활성 저하 등과 연계하여 비교하였다. 탄화수소 활성체의 구조 규명과 메탄올 전환 반응에서 촉매 활성점으로서 기능에 대한 1999년 이후 연구 결과를 검토하였으며, 메탄올에서 저급 올레핀을 생산하는 공정에 대한 전망도 기술하였다.

Abstract – The production of lower olefins from methanol becomes an attractive process because of the rapid increase in crude oil price. This paper reviews the conversion mechanisms of methanol to hydrocarbons over zeolite and SAPO molecular sieve catalysts to understand the formation steps of lower olefins from methanol. The feasibility of the conversion mechanisms such as the direct mechanism based on well-defined intermediates and the hydrocarbon pool mechanism involving hydrocarbon moieties as an active centers is discussed with respect to the induction period, the selectivity for products and the deactivation phenomena of the methanol conversion. The literature appeared since 1999 for the structure of the hydrocarbon pool and its catalytic role in the methanol conversion are summarized, and the prospect for the methanol-to-olefins process is described.

Key words: Methanol, Lower Olefins, MTO, MFI Zeolite, SAPO Molecular Sieve

1. 서 론

석탄이나 천연가스에서 만든 메탄올을 한 단계 반응을 거쳐 고급 가솔린으로 전환시킬 수 있다는 모빌(Mobil)사의 메탄올의 가솔린으로 전환(methanol to gasoline: MTG) 공정은 오일쇼크에서 벗어나지 못하고 있던 1970년대 상황에서 아주 놀라운 연구 결과이었다 [1]. 다양한 탄화수소 자원에서 제조한 합성가스로부터 메탄올을 합성하고, 이로부터 한 단계를 거쳐 가솔린을 제조하므로, 원유에 전적으로 의존하던 연료유나 석유화학 공업의 원료를 다양화할 수 있는 획기적인 성과로 인정받았다. 촉매의 성질과 반응 조건을 적절히 조절하면 메탄올로부터 가솔린 외에 저급 올레핀, 디젤유, 방향족 화합물 등을 선택적으로 제조할 수 있다는 사실이 알려지면서 [2, 3], 메탄올의 탄화수소로 전환 공정에 대한 연구는 매우 활발하게 진

행되었다 [4]. 뿐만 아니라 이 공정의 촉매인 MFI 제올라이트와 SAPO-34 분자체에 대한 관심도 높았다 [5]. 수요에 맞추어 목적 생성물을 탄력적으로 생산할 수 있다는 점에서, 메탄올을 중간 물질로 설정하는 석유화학 산업의 새로운 체계가 거론될 만큼 MTG 공정의 파장이 컸다.

이러한 기대와 달리 MTG 공정은 산업으로는 성장하지 못했다. 원유 가격이 급락하면서 천연가스에서 메탄올을 거쳐 가솔린을 제조하는 공정이 경쟁력을 잃었다. 자국의 가솔린 수요 일부를 스스로 생산하기 위한 정치적 목적으로 1985년 뉴질랜드에 년산 70만 톤 규모의 가솔린을 생산하는 MTG 공장이 건설되었으나, 더 이상의 산업화 실적은 없다 [4]. 오일 쇼크 이후 예상과 달리 원유 가격이 오랫동안 낮게 유지되면서 MTG 공정뿐 아니라 원유 이외의 대체 자원에서 가솔린을 제조하려던 대부분의 시도가 중단되었다. 뉴질랜드의 MTG 공장조차도 현재는 합성가스 생산 공정 등 공장 시설의 일부만을 운영하고 있다.

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

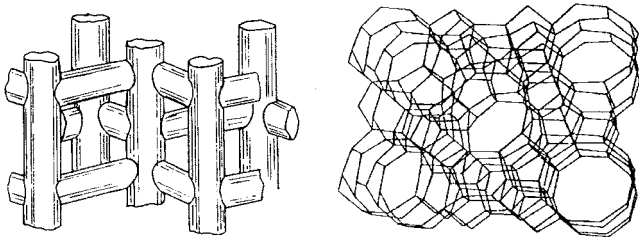


Fig. 1. Pore structure and skeletal of MFI zeolite.

MTG 공정으로 생산한 기술린의 가격 경쟁력은 원료인 천연가스의 가격과 경쟁 공정의 원료인 원유 가격에 의해 결정된다. 합성가스를 생산하고 이로부터 메탄올을 거쳐 기술린을 제조하는 공정은 단계별로 압력 변화가 커서 시설비 부담이 크므로, 기술린 가격이 생산 규모에 따라 어느 정도 달라진다. 그러나 기술린 제조 단계를 제외한 합성가스의 제조나 메탄올 합성 공정은 역사가 길고 잘 정립된 기술이어서, 공정 기술의 차이는 그리 크지 않으므로 원료 가격이 공정 경쟁력의 가장 중요한 인자가 된다. 연구자에 따라 수치에 차이가 있지만, 천연가스의 가격이 아주 낮게 잡아도 원유 가격이 배럴당 35달러 이상이어야 MTG 공정이 가격 경쟁력을 가진다는 전망이 설득력이 있다[3]. 따라서 원유 가격이 배럴당 20달러 정도로 낮게 유지되던 시절에는 MTG 공정의 상업화는 가격 경쟁력 면에서 불가능한 일이었다.

MTG 공정은 산업으로는 성공하지 못했지만 이 공정의 촉매인 MFI 제올라이트는 이후 꾸준히 연구되었다. MFI 제올라이트는 처음 합성한 모빌사의 옛 이름(Socony Mobil)을 따서 ZSM-5 제올라이트라고 부르기도 한다. Fig. 1에 보인 것처럼 MFI 제올라이트의 세공 구조는 매우 특이하고, 골격은 오각형(pentasil) 구조로 이루어져 있다. 10개 산소 원자 고리로 이루어진 선형(straight) 세공과 구부러진(sinusoidal) 세공이 교차하는 독특한 세공 구조, Si/Al 몰비를 10 근처에서부터 무한대까지 바꿀 수 있는 매우 가변적인 산성도, 골격의 우수한 수열 안정성, 형상 선택성이 나타나는 세공 크기 등이 MFI 제올라이트의 특징이다. 구조가 안정하고 Si/Al 몰비의 조절이 용이하여 산성도를 폭넓게 변화시킬 수 있고, 후처리나 담지 등으로 촉매 성질을 바꿀 수 있어서 촉매 재료로서 가능성이 많다. 인 담지로 인한 산성도 조절, 실리카 담지로 인한 세공 크기 조절, 골격에 철이나 갈륨 등 다양한 원소의 치환 등 MFI 제올라이트의 촉매 성질을 조절하는 방안도 많이 연구되었다.

MFI 제올라이트는 규칙적인 세공 구조를 가진 물질에서 나타나는 형상 선택성이 가장 뚜렷하게 나타나는 제올라이트로서 파라-선택성이 우수하여 *p*-자일렌을 제조하는 자일렌의 이성질화(isomerization) 공정과 톨루엔의 알킬화(alkylation) 공정에 촉매로 사용한다. 이 외에도 왁스제거(dewaxing) 공정과 LPG에서 방향족 화합물을 제조하는 CYCLAR 공정에 촉매로 활용된다[6]. 기대하는 생성물에 대한 선택성을 높이기 위해 FCC 공정의 촉매에도 일정량 첨가된다. 탄소 침적에 의한 활성 저하가 느려 고분자 물질의 분해 반응에서도 촉매 활성이 매우 우수하다[7].

최근 원유 가격이 급등하여 배럴당 70달러를 넘어섰다. 예측이기는 하지만, 배럴당 100달러를 넘어설 가능성도 제기되고 있다. 원유를 원료로 사용하는 정유 공업과 석유화학 공업의 붕괴 위험성이 거론되면서, 원유 이외의 대체 물질에서 연료유와 석유화학 공업의

원료를 확보해야 할 필요성이 절실해지고 있다. 바이오에탄올과 바이오디젤의 보급이 활발하게 추진되고 있으나, 주로 차량의 연료유 대체에 국한되고 있다. 석유화학 공업에서도 석탄이나 천연가스를 원유의 대체 원료로 고려하고 있다. 특히 대체 원료에서 제조한 메탄올로부터 석유화학 공업의 원료인 저급 올레핀을 제조하는 공정에 관심이 많다.

최근 생산 규모가 백만 톤 이상인 대형 메탄올 제조 공장이 운전되면서 메탄올 가격이 낮아지고 안정적인 공급을 기대할 수 있게 되었다. 원유가 급등에 비해 메탄올의 안정적 공급은 메탄올에서 저급 올레핀을 제조하는 공정의 경쟁력을 높여주고 있다. 나프타를 열분해하여 저급 올레핀을 제조하는 열분해 공정은 원유에서 증류하여 제조하는 나프타 가격이 비싸져서 가격 경쟁력이 약해지고, 과다한 에너지 사용으로 온실가스인 이산화탄소를 많이 배출한다는 환경 부담도 크다. 이런 점에서 메탄올에서 저급 올레핀을 생산(methanol to olefin: MTO)하는 공정은 나프타 열분해 공정을 대체하지는 못하더라도 보완할 수 있는 공정으로서 의미가 커지고 있다.

MTO 공정은 꾸준히 연구 개발되어 산업화가 가능한 수준에 이른 걸로 이야기되고 있다. MFI 제올라이트를 사용하는 모빌사의 MTO 공정이나 SAPO-34 분자체를 사용하는 유니온 카바이드(Union Carbide)사의 공정은 상업화 수준까지 개발되어 있다[4]. 중국의 대련 화학물리 연구소에서도 SAPO-34 분자체계 촉매를 사용한 메탄올에서 저급 올레핀 생산 공정의 연구를 파일럿 공장 수준까지 운전한 경험이 있다[8]. 이런 점에서 가격 경쟁력만 확보된다면 MTO 공정의 상용 공장이 바로 건설되는데 기술적인 문제는 없다고 판단된다.

메탄올에서 올레핀 등 탄화수소를 제조하는 공정의 반응기구 연구도 같이 이루어졌다. 메탄올 전환 반응은 메탄올→디메틸에테르(dimethyl ether)→저급 올레핀→파라핀과 방향족 탄화수소로 반응의 진행 경로가 확실하고, 반응 조건이나 촉매 성질에 따라 생성물 분포가 크게 달라진다[1, 2]. 그러나 메탄올에서 탄화수소가 생성되는 반응기구에 대해서는 이견이 많다. 반응은 매우 단순해 보이지만, 20여 가지 반응기구가 제시될 정도로 반응기구에 대한 논란이 있다.

제안된 반응기구는 크게 카벤, 옥소니움 이온, 카르보니움 이온, 자우라디칼 등 특정한 구조의 중간체를 거치는 반응기구와 이와 달리 구조를 확실히 알 수 없는 중간체를 가정한 반응기구로 나눌 수 있다[9]. 구조가 명확한 중간체(distinctive intermediate)를 가정한 반응기구(direct mechanism)로는 중간체에서 탄화수소가 바로 생성되므로 탄소-탄소 결합이 생성될 때 나타나는 유도기간과 생성물 중 프로필렌과 에틸렌의 선택성, 제올라이트의 세공 구조가 생성물 분포에 미치는 영향을 설명하기 어렵다. 이에 비해 구조가 애매한 중간체(indistinctive intermediate)를 가정한 반응기구에서는 중간체 자체가 확실하지 않기 때문에 이들의 역할이나 중간체에서 탄화수소가 생성되는 단계를 설득력 있게 설명하지 못한다. 그러나 중간체인 탄화수소 뭉치가 생성되는데 필요한 시간으로 유도기간을, 탄화수소 뭉치의 구조와 생성물의 선택성을 서로 연관 지을 수 있다. 최근 분석기기와 측정 기술의 발달로 촉매 내에 형성된 탄화수소의 구조와 상태가 규명되어 중간체의 구조가 알려지면서 실험 결과나 현상 설명에 적합한 반응기구로 주목받고 있다. 탄화수소임은 확실하지만, 구체적인 구조를 몰라 탄소나 탄화수소 뭉치(carbon or hydrocarbon pool)라고 불렀던 중간체의 구조가 실험적으로 밝혀지

면서, 이제는 설득력 있는 반응기구로 인정받고 있다.

이러한 반응기구에 대한 연구 성과는 극소량의 생성물을 검출할 수 있으면서 생성물 내 동위원소 분포를 파악할 수 있는 GC-MS가 연결된 반응기와 촉매 내에 형성된 탄화수소의 구조와 상태를 직접 파악할 수 있는 동시조작(*in situ*) 고체 NMR의 효과적인 연계 활용의 결실이다[10, 11]. 반응도중 촉매에 축적되는 물질과 생성물 분포를 근거로 가설 수준이던 탄화수소 문치가 Kolboe와 Haw의 연구팀에 의해 촉매 활성점으로 구체화되었다[12-21]. 초기에는 침적 탄소(coke)와 유사하다고 생각하여 ‘탄소 문치(carbon pool)’이라고 불렀으나, 구조가 밝혀지면서 탄화수소라고 부르는 게 적절하다고 하여 ‘hydrocarbon pool’로 이름이 바뀌었다. 영어의 ‘pool’을 그대로 번역하면 ‘덩어리’나 ‘문치’가 적절하므로 ‘hydrocarbon pool mechanism’을 ‘탄화수소 문치 반응기구’로 써야 하겠지만 탄화수소 문치가 전환 반응의 활성점으로 작용한다는 점에서 ‘활성체’가 실제 기능을 반영한다는 점에서 더 적절하다. 외국어를 그대로 옮기는 것보다 우리말로 의미를 떠올릴 수 있는 용어가 더 적절하다는 뜻에서 이 총설에서는 ‘hydrocarbon pool mechanism’을 ‘탄화수소 활성체 반응기구’로 부르기로 한다. 세공 내에 생성된 탄화수소 활성체를 중간체로 설정하므로 그간 제기되었던 메탄올 전환 반응의 유도기간이나 생성물 선택성에 대한 의문이 상당 부분 해소되었고, 메탄올에서 저급 올레핀이 생성되는 단계를 구체적으로 설명할 수 있다.

원유 자원이 거의 없어 석유화학 산업의 원료를 대부분 수입에 의존하고 있는 우리나라에서는 저급 올레핀의 수급 상황이 석유화학 산업의 경쟁력에 미치는 영향이 매우 크다. 이런 현실을 감안하여 원유 가격의 급등에 대비하고 원료를 원활하게 확보하는데 메탄올에서 저급 올레핀을 제조하는 MTO 공정이 대안이 될 수 있다. 나아가 새로운 촉매의 개발이나 효율적인 공정 구성도 모색해 볼 수 있다. 이 총설에서는 이러한 MTO 공정의 연구 개발에 도움이 되었으면 하는 뜻으로 메탄올의 탄화수소로 전환 반응에서 반응기구에 대한 최근의 연구 결과를 종합 정리하였다. MTO 공정 자체에 대해서는 1999년에 발간된 Keil의 총설이 있어 다루지 않았다[4]. 이 문헌에서는 MTO뿐 아니라 MTG 공정도 다루고 있으며, 액상에서 디메틸에테르를 제조하는 공정도 소개하고 있다. 촉매에 대해서는 Stöcker의 총설이 있다[5]. 촉매의 입자 크기, 세공 구조, 산성도, 반응 조건 등이 촉매 활성과 선택성에 미치는 영향을 잘 기술하고 있다. 메탄올 전환 반응에 관련된 반응기 설계, 확산 현상, 속도론적 고찰, 반응물 조성의 영향이나 탄화수소 분해 반응과 복합 운전 등에 관한 연구도 많으나[22-30], 반응기구와 연관성이 작아 거론하지 않았다. 제올라이트나 분자체 세공 내에서 탄화수소 활성체가 어떻게 형성되고, 메탄올 전환 반응에서 이들이 촉매로 어떻게 작용하는가 하는 데에 중점을 두었다.

2. 메탄올의 탄화수소로 전환 반응

메탄올에서 탄화수소가 생성되는 반응에 대해서는 Chang의 총설 [1, 2]에 잘 정리되어 있으므로, 자세히 언급하지 않는다. 1880년 기록에도 메탄올에서 탄화수소의 합성이 언급될 만큼 이 전환 반응에 대한 관심은 많으나, 메탄올에서 탄화수소의 합성은 그리 쉽지 않았다. 알루미늄을 촉매로 사용하면 메탄올이 디메틸에테르로 정량적으로 전환되나, 이들이 모두 탄화수소로 전환된다는 보고는 없다.

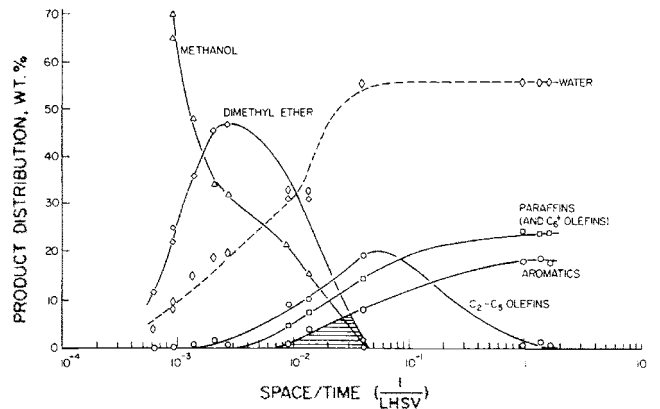
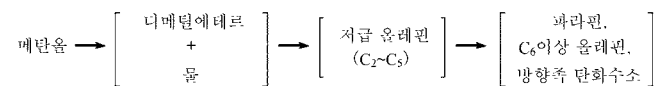


Fig. 2. Variation of product composition with space velocity in the methanol conversion over MFI zeolite[1].

소량의 탄화수소가 부산물로 생성되기는 해도 주 생성물이라고 볼 수 있을 만큼 전환되지 않는다. 1950년대에도 메탄올에서 탄화수소 왁스를 제조하는 특허가 출원되었다는 점에서, 메탄올에서 탄화수소를 합성하려는 시도는 계속되었다고 생각한다. 그러나 메탄올을 제조하여 탄화수소로 합성하는 공정보다는 합성가스에서 바로 Fischer-Tropsch 반응을 거쳐 탄화수소를 생산하는 공정이 더 빨리 상업화되었다. 이 공정 역시 원유에서 탄화수소를 생산하는 정유 공정에 밀려 사라졌다. 다만, 인종 차별로 석유 구입에 어려움을 겪던 남아프리카공화국에서 SASOL 공정이라는 이름으로 지금도 운전되고 있다.

MFI 제올라이트를 촉매로 사용하면 메탄올은 탄화수소로 쉽게 전환된다. Fig. 2에 MFI 제올라이트 촉매에서 접촉시간에 따른 메탄올 전환 반응의 생성물 분포를 보였다[1]. 메탄올이 탈수되어 디메틸에테르가 생성되고, 이로부터 저급 올레핀이 생성된다. 저급 올레핀은 다시 파라핀과 방향족 화합물로 전환되므로, 메탄올이 탄화수소로 전환되는 반응의 경로를 다음처럼 요약할 수 있다.



올레핀에서 파라핀이 생성되려면 수소가 추가로 공급되어야 하나, 방향족 화합물이 생성될 때 수소가 방출되기 때문에 파라핀과 방향족 화합물이 같이 생성되면 탄소 침적을 고려하지 않아도 물질 수지가 성립한다. 메탄올이 탄화수소로 전환되는 반응의 생성물 분포는 반응 온도에 따라 서로 상당히 다르다[1, 2]. Fig. 3에서 보듯이 아주 낮은 온도에서는 디메틸에테르가 주생성물이나 온도가 높아지면 C₂-C₅ 탄화수소가 많이 생성된다. 온도가 더 높아지면 방향족 화합물의 분율이 높아지나, 아주 높아지면 메탄과 올레핀 함량이 많아진다. 낮은 온도에서는 디메틸에테르를 거쳐 저급 올레핀이 생성되는 단계까지만 반응이 진행되지만, 온도가 높아지면 방향족 화합물이 많이 생성된다. 이와 함께 온도가 높아지면 분해 생성물이 많아져서 메탄이나 일산화탄소 등이 생성물에서 검출된다. 생성물 분포는 접촉시간과 온도 외에도 반응계의 압력에 따라 서로 달라진다. 개략적이긴 하지만 Fig. 2와 3 결과는 앞에 정리한 반응 경로의 타당성을 잘 보여주고 있다.

12개 산소 원자 고리로 이루어진 큰 세공(large pore)이 있는 FAU

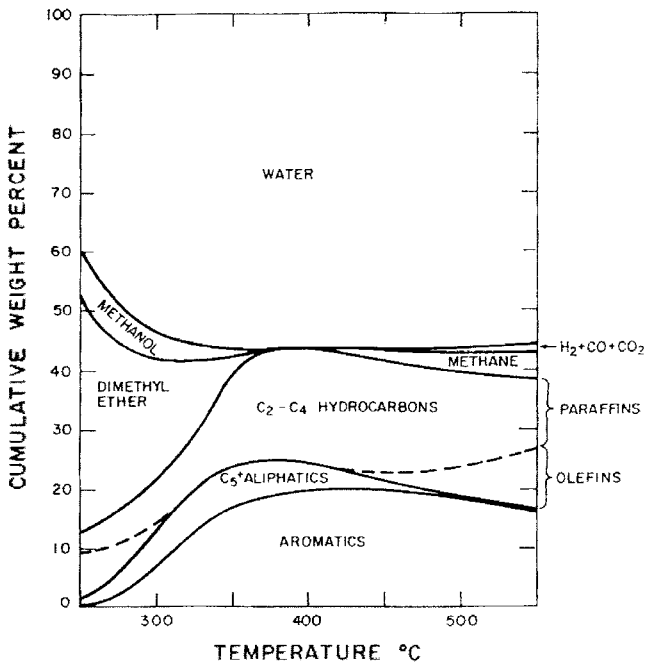


Fig. 3. Variation of product composition with temperature over MFI zeolite[1].

나 MOR 제올라이트에서도 메탄올에서 탄화수소가 잘 생성되지만, 탄소 침적에 의한 활성 저하가 빠르다. 세공 내에 인이나 붕소 등을 담지하거나 산점 수를 줄여주면 올레핀에 대한 선택성을 높이고 활성 저하 속도를 어느 정도 늦출 수 있다. Ni, Ca, Pb 이온을 일부 교환한 CaY 제올라이트에서는 C₂~C₄ 올레핀이 많이 생성되며, 알루미늄을 제거하여 산점 수가 줄어든 MOR 제올라이트에서는 프로펠렌이 많이 생성된다[5]. 그러나 저급 올레핀이 목적 생성물인 MTO 공정에서는 큰 분자가 생성되지 않고 분자 크기가 작은 저급 올레핀이 주로 생성되도록 10개 산소 원자 고리로 이루어진 중간 크기 세공(medium pore) 제올라이트와 분자체를 촉매로 사용한다.

MFI 제올라이트에서 MTG 공정의 생성물 분포는 매우 특이하여, 탄소 개수가 12개 이상인 탄화수소가 생성되지 않는다. 이러한 생성물의 선택성 때문에 MTG 공정의 생성물을 추가 정제 없이 가솔린으로 쓸 수 있다. MFI 제올라이트의 구부러진 세공의 길이는 탄소 사슬이 12개인 탄화수소와 길이가 거의 비슷하다. 긴 탄화수소가 구부러진 세공을 통과하려면 심하게 구부러져야 하므로, C₁₂ 이상의 탄화수소가 생성되기 어렵다. 이런 이유로 MFI 제올라이트에서는 C₅~C₁₂의 가솔린 유분만이 선택적으로 생성된다. 이뿐 아니라 C₁₂ 이상의 긴 탄화수소, 즉 끓는점이 높은 탄화수소가 생성되지 않아서 탄소 침적에 의한 활성 저하가 느려 촉매 수명이 길다. 이와 함께 두 종류의 세공이 교차하는 공간이 제법 커서 방향족 화합물이나 가지달린 탄화수소가 잘 생성되므로 MFI 제올라이트 촉매에서 제조한 가솔린은 옥탄가가 높다[1, 6].

MFI 제올라이트에서는 파라핀과 방향족 화합물 생성 단계까지 반응이 진행되므로, MFI 제올라이트를 MTO 공정에 촉매로 사용하려면 전환 반응이 저급 올레핀 생성 단계에서 중단되도록 촉매 성질을 조정해야 한다[31-34]. Si/Al 몰비를 높여 산점 수를 줄이거나, 인이나 붕소를 담지하여 강한 산점을 중화시킨다. 철이나 붕소를

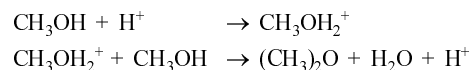
MFI 제올라이트의 골격에 치환하여도 MTO 반응에서 저급 올레핀에 대한 선택성이 높아진다. 세공 입구 주변에 실리카를 담지하여 세공 입구를 줄여도 올레핀에 대한 선택성이 향상된다. 세공 입구가 줄어들면 가지달린 탄화수소보다 확산이 빠른 저급 올레핀이 많이 생성되기 때문이다. 다양한 방법으로 올레핀에 대한 선택성을 높일 수 있는 점도 촉매로서 MFI 제올라이트의 큰 강점이다.

MFI 제올라이트 이외에 알루미늄과 인으로 이루어진 분자체(aluminophosphate)도 MTO 공정에 촉매로 사용한다[4, 5, 35-41]. 이 총설에 인용된 참고문헌의 절반 정도가 SAPO 분자체를 촉매로 언급할 정도로 이에 관련된 연구 결과가 많다. 소량의 실리콘이 골격에 치환되어 산성을 띠는 SAPO-34 분자체는 UOP/Hydro MTO 공정의 촉매로 사용될 만큼 저급 올레핀에 대한 선택성이 우수하다[4]. SAPO-34 분자체는 차바자이트(CHA)와 골격 구조가 같으나 산성은 약하다. SAPO-34 분자체 자체로는 MTO 공정에서 저급 올레핀에 대한 선택성이 그리 높지 않으나, 니켈이 들어 있는 Ni-SAPO-34 촉매는 메탄올 전환율이 100%일 때 에틸렌에 대한 선택도가 90%일 정도로 아주 특이하게 높다. 저급 올레핀 전체에 대한 선택도는 Fe-silicate에서도 높지만, 에틸렌에 대한 선택도는 Ni-SAPO-34 촉매에서 가장 높다. 니켈이 골격에 치환되어 강한 산점뿐 아니라 약한 산점도 줄어들어 방향족 화합물 생성이 억제되는데 따른 효과로 높은 선택성을 설명한다. 실리카 함량이 높은 SAPO-35 분자체도 MTO 반응에 선택성이 높다[42]. SAPO-18 분자체는 SAPO-34 분자체와 마찬가지로 MTO 반응에 활성과 선택성이 높다. 또한, 촉매 수명이 길고 합성에 사용하는 주원물질이 저렴하여 촉매 비용이 절감된다[43-45]. MTO 공정의 촉매에 대한 설명은 Stöcker의 총설에 잘 정리되어 있으므로 이를 참고하기 바란다[5].

3. 메탄올이 탄화수소로 전환되는 반응의 기구

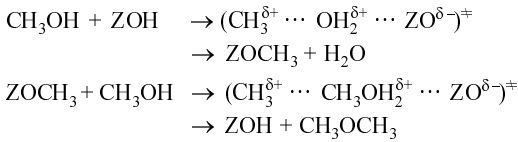
메탄올이 고체산 촉매에서 디메틸에테르를 거쳐 탄화수소로 전환되는 반응은 앞에서 언급한 대로 진행 경로는 간단하나 세부적인 반응기구에 대해서는 논란이 많았다. MTG 공정이 처음 발표되었을 때는 명확한 중간체를 제시하고 이를 근거로 MTG 반응의 진행 과정을 설명하려는 시도가 대부분이었다. 그러나 앞에서 이야기한 대로 최근에는 세공 내에 생성된 탄화수소 중간체를 활성 물질로 보는 주장이 힘을 얻고 있다. 아직 완박하지는 않지만 탄화수소 문치의 구조와 기능이 상당 부분 밝혀졌다는 점에서 이 총설에서는 ‘탄화수소 활성체 반응기구’ 메탄올 전환 반응을 설명한다[9, 14].

메탄올에서 탄화수소가 생성되는 반응의 첫 단계는 메탄올에서 디메틸에테르의 생성 반응이다. 브뢴스테드 산점이 메탄올에 양성자를 주변 양이온 중간체가 생성되고, 이어 아래 반응식에 쓴 대로 메탄올과 협동(concerted) 반응을 통해 디메틸에테르가 생성된다고 본다[1].



양이온 중간체에서 물이 떨어져 메틸 카르베니움 이온이 생성된 후 메탄올의 산소에 결합하여 디메틸에테르가 생성된다고 볼 수도 있다. 그러나 메틸 카르베니움 이온은 매우 불안정하여 생성되기 어려우므로 탈수와 생성 단계가 동시에 진행되는 협동 반응이 더 합리적이다.

디메틸에테르의 생성을 메톡시 기와 관련지어 설명하는 문헌도 있다[11, 46, 47]. 메탄올이 제올라이트 표면의 브뢴스테드 산점에 흡착하여 물이 제거되면서 표면에 결합된 메톡시 기가 생성된다. 이 메톡시 기는 다른 메탄올 분자와 반응하여 디메틸에테르를 생성한다. Z는 제올라이트 골격을 나타내며, 두 반응이 연계되어 흡착과



동시에 반응이 진행될 수도 있다. 제올라이트에 메탄올이 흡착되면 메톡시 기가 생성되는 건 확실하지만 메탄올이 디메틸에테르로 바로 전환되는 높은 온도에서는 메톡시 기를 관찰할 수 없다는 논문도 있다[48]. 메탄올과 디메틸에테르간 평형에 대해서도 이견이 있다.

디메틸에테르의 생성 단계에 대한 논란에 비하면 메탄올 전환 반응의 핵심 단계인 디메틸에테르에서 탄소-탄소 결합이 생성되는 단계에 대한 논란은 주장이 많아서 훨씬 복잡하다. Fig. 4에는 직접 반응기구에서 거론하는 여러 중간체의 생성 과정을 정리하였다[9]. 카르베니움 이온과 카벤이 생성되기만 하면 이들로부터 탄소-탄소 결합의 생성은 용이하여 저급 올레핀이 생성되는데 전혀 문제가 없다. 그러나 메탄올 전환 반응이 진행되는 500 °C 이하에서 이들처럼 불안정한 중간체가 서로 결합하여 에틸렌을 만들 수 있을 만큼 제올라이트 세공 내에 많이 생성될 수 있는지는 의문이다. 더욱이 물이 같이 있는 조건에서 이런 중간체가 생성되기가 거의 불가능하리라는 게 일반적인 의견이다. 자유 라디칼도 메탄올 전환 반응의 중간체가 될 수 있다. 이들이 서로 결합하여 탄소-탄소 결합을 생성한다고 볼 수 있으나, 라디칼 생성에 필요한 활성화 에너지와 이들의 추가 반응을 위한 세공 내 농도를 고려하면 가능성이 낮다. 메탄올이 제올라이트 표면에 흡착되면 메톡시 기 등 알콕시 기가 생성된다는 점은

잘 알려져 있다. 그러나 메톡시 기가 메탄올과 반응하여 에톡시 기가 되는 알콕시 기의 시슬 성장은 아직 관찰된 예가 없어 알콕시 기를 중간체로 보기 어렵다. 그러나 최근에 이르러 메톡시 기의 관여를 주장하는 학자도 있다. Hunger 등[47]은 표면에 생성된 메톡시 기가 디메틸에테르뿐 아니라 탄소-탄소 결합을 생성하는 활성종이라고 주장하여 탄화수소 활성체 반응기구와 다른 견해를 보인다.

디메틸에테르가 제올라이트의 산점과 반응하여 제올라이트 골격에 배위한 옥소니움 이온을 만들고, 이들이 옥소니움 일리드(ylid)로 재배열되면서 탄소-탄소 결합을 형성한다는 설명은 에너지 측면에서 설득력이 높다. 직접 반응기구에서는 옥소니움 이온이 가장 그럴듯한 중간체에서 옥소니움 이온에서 탄화수소가 생성되는 과정은 세밀히 검토되어 있다[1]. 이외에도 초강산에서 생성된 카르보니움 이온을 중간체로 제안한 논문도 있다. Fig. 4에는 중간체의 특징만 간략히 나타내었으나, 저자에 따라 중간체의 구체적인 모양이 서로 다르기도 한다.

구체적인 중간체에 근거한 반응기구는 반응의 진행 경로와 가능성을 검토하는데 유리하지만, 실제 반응에서 관찰되는 현상을 설명하는 데는 적절하지 못하다. 직접 반응기구의 가장 큰 약점은 메탄올 전환 반응에서 나타나는 유도기간을 설명하지 못하는 데 있다. 제올라이트 세공 내에서 중간체가 생성되고 이들이 탄소-탄소 결합을 이루면서 탄화수소가 생성된다면, 중간체의 생성과 탄화수소로 전환은 바로 연계되어 진행되므로 유도기간이 나타나지 않아야 한다. 중간체의 종류에 따라 차이가 있으나 중간체의 세공 내에서 생성 가능성, 중간체가 탄화수소로 전환되는 반응에서 활성화 에너지의 크기, 촉매에 따른 생성물 차이, 소량의 불순물에 의해 속도나 생성물 분포가 크게 달라지는 현상 등을 설명하기 어려워 구체적인 중간체를 거치는 직접 반응기구의 설득력에는 한계가 있다.

이런 문제점을 극복하기 위하여 세공 내에 생성된 탄화수소 중간체에 근거한 반응기구가 있다. Fig. 5에는 구조는 명확하지 않지만 세공 내 생성된 탄화수소 활성체에서 올레핀이 생성된다는 반응기

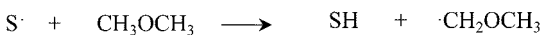
I. 카르베니움 이온



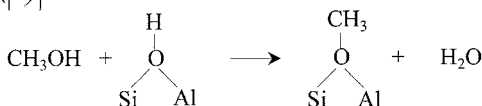
II. 카벤



III. 자유라디칼



IV. 알콕시 기



V. 옥소니움 이온

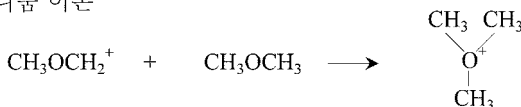
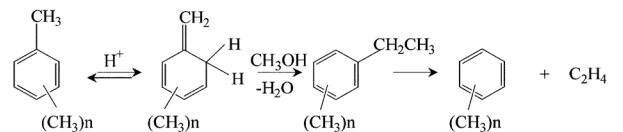
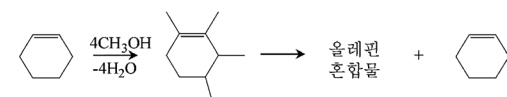


Fig. 4. Various intermediates supposed for the methanol conversion [9].

I. 메틸벤젠의 결가지 알킬화 기구



II. 시클로헥센의 결가지 알킬화 기구



III. 탄화수소 망치 기구

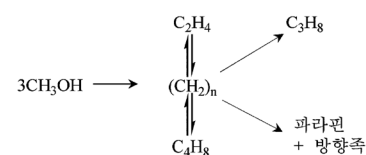


Fig. 5. Several reaction mechanisms for methanol conversion through indistinctive intermediates[9].

구를 정리하였다. 첫 번째 반응기구에서는 메틸벤젠을 중간체로 제안한다. 메탄올이 제올라이트 세공 내에서 서로 반응하여 메틸기가 여러 개 치환된 메틸벤젠이 생성된다. 벤젠 고리에 치환된 메틸기가 메탄올에 의해 알킬화되어 에틸 기가 되고, 이들이 제거되면서 에틸렌이 생성된다고 설명한다. 두 번째 반응기구에서는 중간체로 시클로헥센을 설정하였다. 반응 진행 과정에 대한 설명은 비슷하다. 세 번째 반응기구는 중간체가 탄화수소인 점은 확실하나 구조를 정확히 알 수 없다는 뜻에서 $(CH_2)_n$ 으로 중간체를 나타내었다. 지방족과 방향족 탄화수소가 모두 포함된다. 세공 내에 탄화수소 중간체가 형성된 후 이들로부터 탄화수소가 생성된다는 뜻이다. 구체적인 중간체는 제시하지 못하여 추가 반응의 진행 경로가 애매하다는 한계는 있으나, 이러한 중간체를 가정하면 메탄올 전환반응의 유도기간이나 반응 조건에 따라 초기 올레핀이 달라지는 현상, 불순물이 속도에 미치는 영향 등을 쉽게 설명할 수 있다. 반응 조건에 따라 중간체의 구조가 달라지고, 메탄올에 들어 있는 올레핀이나 방향족 불순물이 중간체 생성을 촉진하기 때문에 반응속도가 빨라지고, 또 세공의 모양에 따라 생성되는 탄화수소 중간체의 구조가 달라 제올라이트나 분자체의 종류에 따른 활성과 선택성이 다르다고 설명할 수 있다. 이처럼 메탄올 전환 반응에서 나타나는 여러 현상을 설명하는 데는 중간체 생성을 가정하는 게 아주 유용하다. 그러나 처음 Haag 등 여러 연구자들이 개별적으로 중간체를 거치는 반응기구를 제안하였을 때는 중간체의 구조를 구체적으로 제시하지 못하였기 때문에 중간체 구조가 확실한 직접 반응기구에 비해 중요하게 다루어지지 않았다. 그러나 반응에서 나타나는 현상을 설명하는데 적절하여 배제할 수는 없었다. 이 반응기구에서 주장하는 $(CH_2)_n$ 이라고 나타난 중간체에는 탄소에 비해 수소가 적다고 보아 이 반응기구를 'carbon-pool mechanism'이라고 불렀다. 그러나 이후 중간체의 구조가 알려지면서 앞에서 이야기한 대로 '탄화수소 활성체 반응기구'로 명칭이 달라졌다.

그 후 중간체의 구조에 대한 연구가 Kolboe 연구팀과 Haw 연구팀에 의해 수행되었다[12-21]. ^{13}C 으로 표시된 메탄올이나 올레핀과 반응을 통해 중간체의 반응성에 대한 연구 결과도 축적되었다. GC-MS 반응기를 이용한 생성물 내 동위원소 연구는 반응기구 유추에 매우 효과적이었다[49, 50]. 앞서 제안된 탄화수소 활성체 반응기구로 반응 경향을 동위원소 분포로 설명할 수 있어, 탄화수소 중간체의 존재를 간접적으로 검증할 수 있었다. 나아가 촉매에 공급한 메탄올이 반응 시간이 경과함에 따라 어떻게 변하며, 반응 도중 촉매 내에는 어떠한 탄화수소가 생성되는지 동시 조작되는 CP/MAS Solid-state NMR로 직접 관찰하였다. 반응 생성물로부터 메탄올 전환 반응을 정량적으로 해석하면서 동시에 제올라이트 세공에 형성되는 물질을 확인하므로 반응기구를 구체적으로 유추할 수 있었다.

NMR 조사 결과의 예를 든다. 673 K에서 ^{13}C -메탄올 20 μ 를 펄스로 0.3 g SAPO-34 촉매에 가한 후 시간별로 그린 NMR 스펙트럼을 Fig. 6에 보였다[15]. 메탄올을 가한 후 급격히 냉각시켜 SAPO-34 분자체에 들어있는 탄화수소의 NMR 스펙트럼을 그렸다. 2초 후에는 반응이 전혀 진행되지 않아 메탄올의 탄소 피크만 나타난다. 4초 후에는 골격에 결합되어 있는 메톡시 기의 탄소 피크가 56 ppm에서 나타난다. 이 시간대에서는 올레핀이 아주 조금밖에 생성되지 않아서, 전환 반응의 생성물이 나타나지 않는 유도기간이 관찰된다. 시간이 조금 더 경과하면 130 ppm 근처에서 방향족 탄소의 피크가, 20 ppm에서는 메틸기의 탄소 피크가 관찰되어 제올라이트 내의 메

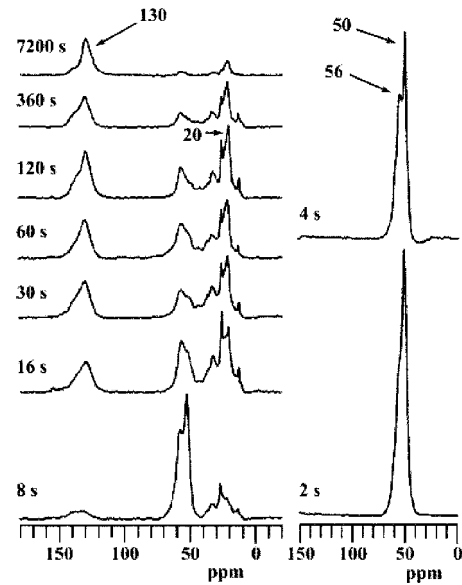


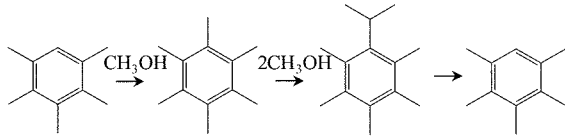
Fig. 6. ^{13}C NMR spectra of hydrocarbon formed in SAPO-34 molecular sieve at 673 K by adding a pulse of ^{13}C -methanol[15].

틸벤젠이 생성되었음을 보여준다. 시간이 더 경과하면 메틸기의 탄소 피크는 작아지나 방향족 탄소의 피크는 그대로 있다. SAPO-34 분자체의 세공은 입구가 작아서 벤젠 화합물이 통과할 수 없으므로, 메틸벤젠은 세공 내에 잡혀있다. 그래서 방향족 탄소의 피크 크기는 변하지 않는다. 그러나 올레핀이 생성되면서 메틸기 탄소의 피크는 줄어들어 메틸벤젠 탄화수소 활성체에서 올레핀이 생성됨을 보여준다.

메탄올의 첫 번째 펄스에서는 시간이 상당히 지나야 올레핀이 생성되나, 일단 메틸벤젠이 생성된 후에는 메탄올 펄스를 가하면 올레핀이 바로 생성되어 유도기간이 없어진다. 세공 내에서 메탄올 전환 반응의 활성점으로 작용하는 메틸벤젠의 생성에 소요되는 시간이 바로 유도기간인 셈이다. 메틸벤젠의 촉매 활성점으로서 역할을 확인하기 위해 제올라이트에 메틸벤젠을 생성시킨 후 이들의 메틸기 치환 개수와 생성물의 연관성을 조사하였다[18]. 메틸기가 다섯 개 치환되어 있는 펜타메틸벤젠이 세공에 들어 있는 촉매에 메탄올을 가하면 에틸렌이 생성된다. 이에 반해 메틸기가 여섯 개 치환되어 있는 헥사메틸벤젠이 들어 있는 촉매에 메탄올을 가하면 프로필렌이 주로 생성된다. 트리메틸벤젠에서는 에틸렌이 주로 생성되지만 헥사메틸벤젠에서는 프로필렌이 훨씬 많이 생성되어, 세공 내에 존재하는 메틸벤젠의 구조에 따라 생성물의 선택성이 결정되었다.

Haw 연구팀에서는 탄화수소 활성체로 메틸기가 여러 개 치환된 폴리메틸벤젠을 들지만, 다른 연구자들은 C_6 - C_{12} 올레핀과 방향족 화합물이 섞여 있는 상태로 설명한다[47]. 548~673 K SAPO-34 분자체 촉매에서 메탄올 전환 반응이 진행될 때 그린 ^{13}C CF MAS NMR 스펙트럼에서는 폴리메틸벤젠 외에도 헥센, 옥텐, 헥사디엔 등 올레핀과 시클로올레핀의 피크도 나타나기 때문이다. 이뿐 아니라 *p*-자일렌 등도 존재한다고 본다. 이들 중 방향족 화합물이 메탄올에 의해 알킬화되어 펜타메틸벤젠이나 헥사메틸벤젠이 생성되고, 반응 조건에서 이들이 불안정하여 에틸렌이나 프로필렌으로 분리되면서 올레핀이 생성된다고 본다. 세공 내의 올레핀 중 메틸벤젠만 올레핀 생성에 관여하는지 아니면 다른 구조의 올레핀에서도 올레핀이 생

결가지 알킬화(side-chain alkylation) 반응



짜내기(paring) 반응

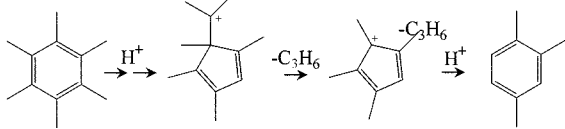


Fig. 7. Formation of olefins from methylbenzenes[9].

성되는지 여부는 확실치 않으나 주로 폴리메틸벤젠을 거쳐 올레핀이 생성되는 점은 확실하다.

탄화수소 활성체 반응기구에서는 메틸벤젠 탄화수소 활성체에서 올레핀이 생성되는 과정을 두 가지 반응기구로 설명한다. 벤젠 고리에 치환된 메틸기가 알킬화되어 에틸 기가 된 후 이들이 떨어지면서 에틸렌이 생성되는 결가지 알킬화(side chain alkylation) 과정과 고리의 수축과 팽창 단계를 거치면서 올레핀이 생성되는 짜내기(paring) 과정이다. 고리를 줄여주면서 올레핀을 생성한다는 뜻으로 '짜내기 반응 경로'라고 이름 붙였다. Fig. 7에 대표적인 반응 과정을 보였다[9].

결가지 알킬화 기구에서는 메탄올이 첨가되면서 치환기가 길어진다[18-21]. 헵타메틸벤젠니움 이온을 거쳐 치환 기의 탄소 수가 늘어난다고 설명하고 있으나, 이 그림에서는 간략하게 나타내기 위해 이를 생략했다. 제올라이트에 붙어 있는 헵타메틸벤젠니움 이온을 거친다고 해서 'exocyclic methylation 경로'라고 부르기로 한다[14]. 벤젠 고리에 치환되어 있는 메틸기가 많을수록 프로필렌이 생성될 확률이 높아진다.

이에 비해 짜내기 반응에서는 벤젠 고리가 5각형 고리로 수축되면서 치환된 알킬기의 탄소 사슬이 길어진다. 메탄올이 메틸벤젠과 반응하여 치환된 메틸기 수가 많아지면 벤젠 고리가 오각형 고리로 줄어들고 치환된 결가지는 에틸 기나 프로필 기로 사슬이 길어진다. 그래서 짜내기 반응 경로를 거치면 프로필렌이나 부텐이 주로 생성되어야 한다. 이들이 고리에서 떨어져서 올레핀이 생성된 후, 메탄올이 다시 가해지면 고리에 메틸기로 치환된다. 치환된 메틸기가 많아지면 고리가 팽창되면서 벤젠 고리가 복원된다.

결가지 알킬화 반응기구의 타당성을 검증하기 위해 올레핀의 생성 단계의 에너지를 이론적인 방법으로 계산하였다[51]. 메틸벤젠에서 올레핀이 생성되리라 예상되는 경로에서 나타날 수 있는 중간체의 엔탈피 값을 계산하였다. 예상한 중간체들의 엔탈피 값이 과도하게 크지 않아서 이들이 생성되는데 문제가 없다고 판단하였다. 또 반응의 진행 과정에서 포텐셜 에너지가 특히 낮은 단계가 없어 진행 경로에도 무리가 없었다. 계산 결과로 보면 올레핀 생성에서 결가지 알킬화 기구가 짜내기 기구보다 가능성이 크다. 치환된 메틸기의 개수가 많을수록 탄화수소 활성체의 촉매 활성이 크고 프로필렌에 대한 선택성도 높다는 결과로 실험 결과와 잘 일치하였다.

메탄올에서 올레핀이 생성되는 반응의 촉매 활성점이 메틸벤젠이라는 점을 검증하기 위해 메틸벤젠에 하이드록실 기나 불소 기가 치

환된 물질을 제올라이트 세공 내에 형성시켰다[9, 52]. 세공 내에 생성된 메틸벤젠을 산소로 처리하면 페놀 유도체가 되고, 메탄올을 추가로 가하여 펜타메틸페놀을 만들 수 있다. 펜타메틸페놀은 헥사메틸벤젠과 치환기 하나가 다르지만, 하이드록실 기가 치환되어 있는 펜타메틸페놀에서는 메탄올 전환 반응이 진행되지 않는다. 하이드록실 기 대신 불소 기를 치환한 할로벤젠 역시 촉매 활성점으로 작용하지 못한다. 이러한 차이는 치환된 하이드록실 기나 불소 기에 의해 결가지 알킬화 반응의 중간체인 헵타메틸벤젠니움 이온이 생성되지 못하여 결가지 알킬화 반응이 진행되지 못하기 때문으로 설명한다.

이외에도 메틸벤젠 탄화수소 활성체에 의해 메탄올 전환 반응이 진행된다는 주장을 뒷받침하는 여러 가지 실험 증거가 있다[9, 53]. 메탄올에 들어 있는 불순물의 영향, 제올라이트 세공 구조의 영향, 에틸렌과 프로필렌의 초기 동시 생성물 등에서 탄화수소 활성체의 생성을 유추할 수 있다. 메탄올 전환 반응에서 유도기간은 메탄올의 순도에 따라 크게 다르다. 올레핀이나 방향족 화합물이 아주 소량만 들어 있어도 유도기간이 아주 짧아진다. 이러한 물질들은 제올라이트의 세공 내에서 메틸벤젠계 탄화수소 활성체를 빠르게 만들 수 있다. 아주 순수한 메탄올을 반응물로 사용하면 유도기간이 아주 길어진다. 헥사메틸벤젠이 생성되는데 시간이 많이 걸리기 때문이다. 제올라이트 세공 내에 생성되는 탄화수소 활성체의 구조가 생성물에 대한 선택성을 결정한다는 사실 역시 탄화수소 활성체 반응기구를 지지한다. FER 제올라이트에서는 메탄올 전환 반응의 주 생성물이 에틸렌과 프로필렌이 아니고 부텐이다. 10개 산소 원자 고리 세공과 8개 산소 원자 고리 세공이 서로 교차하므로 교차 부분의 공간이 좁아 메틸벤젠이 생성되기 어렵기 때문으로 설명한다. SAPO-34 촉매에서 초기 생성물로 에틸렌과 프로필렌이 같이 생성되는 점도 탄화수소 활성체 반응기구로 설명할 수 있다. 카벤이나 카르보니움 이온 등 구조가 확실한 중간체에서는 초기 올레핀으로 에틸렌이 생성될 수는 있으나 프로필렌이 생성되기는 어렵다. 그러나 메틸벤젠이 활성체이면 에틸렌과 프로필렌이 같이 생성되는 현상을 메틸벤젠에 '치환된 메틸기의 개수가 달라서'라고 설명할 수 있다.

탄화수소 활성체 반응 기구에서는 메탄올 전환 반응이 진행되면 세공 내에 형성되는 탄화수소의 종류가 달라져서 촉매의 활성이 저하되는 경로 설명한다[53]. 메틸벤젠, 특히 헥사메틸벤젠이 세공 내에 형성되어 있으면 메탄올 전환 반응이 활발하게 진행된다. 그러나 메틸벤젠이 산점에서 메틸나프탈렌으로 골격이성질화되면 활성이 낮아진다[17]. 나프탈렌은 방향족 고리가 벤젠 고리에 비해 안정하여 메탄올에 의한 결가지 알킬화 반응이나 고리의 수축과 팽창을 통한 짜내기 반응이 잘 진행되지 않는다. 메틸나프탈렌에서 더 안정한 페난트렌이나 피렌이 생성되면 활성체가 더욱 안정해지고 이들로 세공이 가득 차면 반응물과 생성물의 이동이 억제되어 촉매로서 기능을 상실한다. 세공 내에서 메틸벤젠→메틸나프탈렌→페난트렌, 피렌으로 반응이 진행되어, 이들이 점유한 세공이 많아지면 메탄올 전환 반응에서 촉매 활성을 잃는다.

Haw의 최근 총설[53]에서는 메틸벤젠 탄화수소 활성체에 의한 메탄올에서 올레핀 생성 기구를 그림으로 나타내었다. 제올라이트나 분자체의 세공 내에 메틸벤젠이 생성되는 단계, 헥사메틸벤젠에 메탄올이 반응하여 결가지 알킬화 반응이 진행되는 단계, 이로부터 올레핀이 생성되는 단계, 다시 메탄올이 반응하여 헥사메틸벤젠이 재 생성되는 단계가 설명되어 있다. 원래 그림이 좀 복잡하여 Fig. 8에는 이해하기 쉽게 단계별로 나누어 그렸다. 이 그림에 보인대로 개시

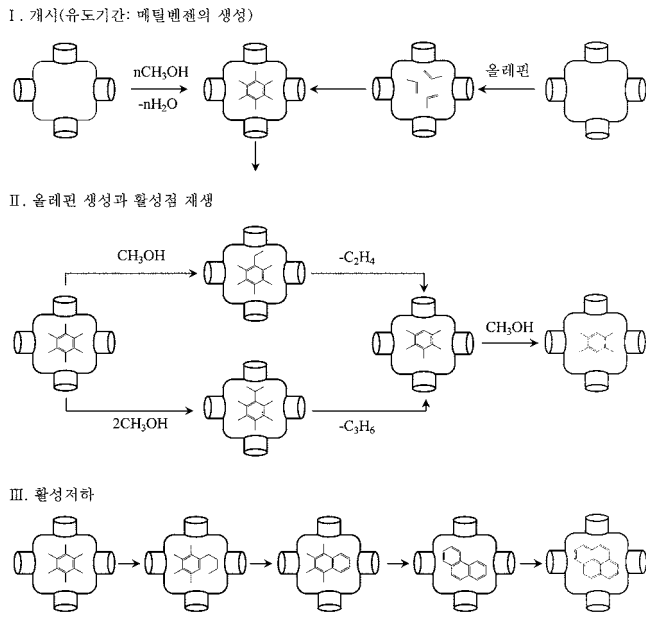


Fig. 8. Initiation, propagation, and deactivation of methanol-to-olefins process explained by hydrocarbon pool mechanism[53].

단계에서는 메틸벤젠이 생성되고, 올레핀은 메틸벤젠과 메탄올이 반응하여 만들어지며, 활성 저하는 메틸벤젠이 나프탈레나 피렌으로 구조가 달라지는 현상과 연관 지을 수 있다.

탄화수소 활성체 반응기구는 제안 단계에서 구체적인 중간체가 없고 진행 과정에 대한 합리적인 설명이 없어 그 의의가 과소평가되었다. 무언가 생성되어 전환 반응의 활성점으로 작용하지만 그 실체를 이야기하지 못하므로 설득력이 없었다. 그러나 탄화수소 활성체가 핵사메틸벤젠으로 구체화되면서 반응기구로서 의의가 높아졌다. 메탄올 전환 반응의 개략적인 경로나 현상을 설명하기 충분하다.

부텐의 골격이성질화 반응에서도 탄화수소 활성체를 활성점으로 보는 주장이 있다[54]. Guisnet 연구팀에서 주장한 의사단분자 반응기구(pseudomonomolecular mechanism)로 활성점은 페리올라이트 세공 내에 형성된 탄화수소 망치에 붙어 있는 카르베니움 양이온이다. Fig. 9에 보인 대로 세공 내에 포획된 벤젠 고리에 생성된 카르베니움 양이온에서 부텐의 골격이성질화 반응이 아주 효과적으로 진행된다. 반응 중간체의 에너지 값 적정성이나 골격이성질화 반응에 대한 선택성이 세공 내에 탄소가 침적되면서 같이 높아지는 현상은 탄화수소 망치가 활성점이라는 증거가 된다. 이 논문에서도 탄화수소 활성체 반응기구에 의해 진행되는 MTO 반응과 골격이성질화 반응의 유사성을 설명하고 있다. 이런 점에서 산점으로 탄화수소의 전환 반응을 설명하던 단계에서 탈피해야 할 시점이 되었다는 생각이 든다. 제올라이트 세공은 탄화수소 활성체를 생성시키는 그릇으로서 작용하고, 이 세공 내에 생성된 탄화수소 활성체가 균일하게 촉매처럼 전환 반응을 촉진하는지 모르기 때문이다.

4. MTO 공정에 대한 전망

물가 상승에도 불구하고 원유 가격은 상당히 오랜 기간 배럴당 30달러 이하로 유지되어서, 원유 외 다른 원료에서 저급 올레핀을

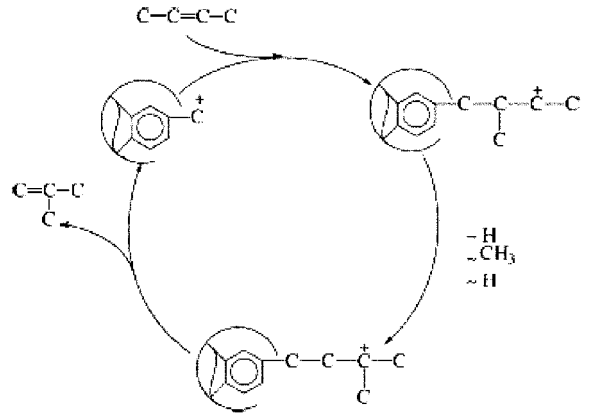


Fig. 9. Reaction mechanism of the skeletal isomerization of *n*-butene over FER zeolite [54].

생산하려는 시도에 관심이 낮을 수밖에 없었다. 그러나 2006년 들어서 우리나라의 주요 수입원인 두바이유의 가격이 배럴당 70달러를 넘어서서 에너지가 사회 문제로 부각되어 에너지 절약이나 원유 대체 자원의 확보에 관심이 높아졌다. MTO 공정의 가격 경쟁력을 검토하던 시점[3]에 비해 최근 원유 가격이 급등하기는 했어도, 그동안의 물가 상승 폭을 감안하여 MTO 공정의 경제적 타당성에 의문을 제기하는 전문가도 있다. 또 대형 메탄올 공장이 가동되고 있어도 메탄올의 안정적 공급에 대한 우려도 무시할 수 없다. 그러나 원유 가격의 지속적 상승은 메탄올에서 올레핀을 생산하는 공정의 필요성을 강조하고 있다. 원유 가격의 상승에 따른 충격을 줄이면서 석유화학 산업의 지속적 발전을 기하는데 도움이 될 수 있기 때문이다.

MTO 공정에 대한 촉매 개발도 시도해 볼만한 과제이다. MTG 공정에서는 MFI 제올라이트가 거의 독보적이지만, MFI 제올라이트 외에 SAPO계 촉매도 MTO 공정에서는 우수하다. 인 담지나 골격원소 치환으로 MFI 제올라이트의 저급 올레핀에 대한 선택성을 높일 수도 있고, 촉매의 형태를 바꾸어 성능을 개선할 수도 있다. 세라믹 폼(ceramic foam)에 MFI 제올라이트를 도포하거나[55] 막으로 만든 촉매의 성능이 더 우수하다[56]. 제올라이트 막에서 산점의 분포 상태를 조절하여도 올레핀에 대한 선택성이 높아진다[57]. SAPO-34나 SAPO-18 등 분자체도 MTO 공정에 촉매로서 적절하며, Co, Mn, Ni 등 전이 금속을 치환하면 촉매 성질이 크게 달라진다. 제올라이트와 분자체의 종류, 산점의 농도와 세기, 입자 크기, 전이금속 등을 골격 원소의 종류 등에 따라 저급 올레핀에 대한 선택성과 촉매 수명이 크게 달라져서 촉매 개발의 가능성이 상대적으로 높다. SAPO-34 촉매만 해도 초기에는 저급 올레핀에 대한 선택성은 높으나 탄소 침적에 의한 활성 저하가 심하여 촉매로서 적용이 우려되었다. 그러나 재생 공정을 도입하고 반응물에 물을 첨가하거나 골격에 전이 금속을 치환하는 등으로 꾸준한 연구 성과로 현재는 개발되어 있는 촉매 중에서 가장 우수한 촉매로 평가되고 있다. SAPO-34를 촉매로 사용하는 UOP/Hydro MTO 공정에서 에틸렌과 프로필렌의 수율 합은 메탄올이 거의 전환된 조건에서 80%에 이르나, 최근 기술의 발전으로 에틸렌과 프로필렌의 선택도 합이 85~90%에 달한다[58]. 프로필렌과 에틸렌의 생성비도 2.0 이상까지 높일 정도로 공정 제어 기술도 개선되었다.

반응기구에 대한 이해가 깊어지면 더 합리적인 방법으로 MTO 공정에 적절한 촉매를 설계할 수 있다. 세공 구조의 탐색, 골격 치환 금속의 선정, 반응기나 반응 조건의 선택 등이 체계적이고 합리적으로 진행될 수 있기 때문이다. 표면에 형성된 알콕시 기의 반응 참여, 불순물의 효과 등에 대한 논쟁이 아직도 진행되고 있어 우수한 촉매의 개발 가능성이 아직 남아 있음을 시사한다[59-62]. 동위원소를 활용한 반응기구 고찰[59]과 고체 NMR 기법에 동시조각 개념을 도입하여 세공 내 물질을 분석하므로 중간체를 규명[11, 63-65]하여 ‘탄화수소 활성체 반응기구’가 정립되었다. 이체는 이를 넘어 서서 기상 반응에서 벤젠니움 양이온의 반응을 통해 메탄올에서 탄화수소 생성 과정을 조사하거나[66] 메틸할라이드의 반응을 통해 중간 활성체의 상태를 규명하려는 시도가 이어지고 있다[67]. 디메틸 에테르에서 탄소-탄소 결합이 생성되는 단계에 대한 이론적 실험적 연구는 계속 되고 있다[68, 69]. 이러한 연구 결과를 바탕으로 반응기구를 더 자세히 이해하게 되면 핵사메틸벤젠 등 탄화수소 활성체가 메탄올 전환 반응의 활성점으로 효과적으로 작용할 수 있도록 세공 구조를 조정하고, 활성체의 기능을 극대화시키는 증진제도 선정할 수 있으며, 세공 구조나 활성체의 손상을 최소화하는 재생 방법을 개발하여 촉매의 성능을 크게 증진시킬 수 있는 방안을 모색할 수 있다. 집중적인 연구를 통해 우리 나라의 독자적인 촉매 개발도 기대해 본다.

참고문헌

1. Chang, C. D., "Hydrocarbons from Methanol," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **25**(1), 1-118(1983).
2. Chang, C. D., "Methanol Conversion to Light Olefins," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**(3&4), 323-325(1984).
3. Seo, G., "Conversion of Methanol to Chemical Feedstock and Fuel," *Prog. Ind. Chem.*, **27**(1), 15-22(1987).
4. Keil, F. J., "Methanol-to-Hydrocarbons: Process Technology," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 49-66(1999).
5. Stöcker, M., "Methanol-to-Hydrocarbons: Catalytic Materials and Their Behavior," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 3-48(1999).
6. Maxwell, I. E. and Stork, W. H. J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137** (Introduction to Zeolite Science and Practice, van Bekkum et al. Eds.), 747-819(2001).
7. Park, J. W., Kim, J.-H. and Seo, G., "The Effect of Pore Shape on the Catalytic Performance of Zeolites in the Liquid-Phase Degradation of HDPE," *Pol. Degrad. Stab.*, **76**, 495-501(2002).
8. Liu, Z., Sun, C., Wang, G., Wang, Q. and Cai, G., "New Progress in R&D of Lower Olefin Synthesis," *Fuel Process. Technol.*, **62**, 161-172(2000).
9. 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).
10. Mikkelsen, Ø., Rønning, P. O. and Kolboe, S., "Use of Isotopic Labeling for Mechanistic Studies of the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction. Methylation of Toluene with Methanol over H-ZSM-5, H-Mordenite and H-Beta," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **40**, 95-113(2000).
11. Hunger, M., "In Situ NMR Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis," *Catal. Today*, **97**, 3-12(2004).
12. Dahl, I. M. and Kolboe, S., "On the Reaction Mechanism for

- Propene Formation in the MTO Reaction over SAPO-34," *Catal. Lett.*, **20**(3-4), 329-336(1993).
13. Arstad, B. and Kolboe, S., "The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8137-8138(2001).
14. 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).
15. 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).
16. Haw, J. F., Nicholas, J. B., Song, W., Deng, F., Wang, Z., Xu, T. and Heneghan, C. S., "Roles for Cyclopentenyl Cations in the Synthesis of Hydrocarbons from Methanol on Zeolite Catalyst HZSM-5," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4763-4775(2000).
17. 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).
18. Song, W., Fu, H. and Haw, J. F., "Supramolecular Origins of Product Selectivity for Methanol-to-Olefin Catalysis on HSAPO-34," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4749-4754(2001).
19. Song, W., Nicholas, J. B. and Haw, J. F., "A Persistent Carbenium Ion on the Methanol-to-Olefin Catalyst HSAPO-34: Acetone Shows the Way," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4317-4323(2001).
20. Sassi, A., Wildman, M. A. and Haw, J. F., "Reactions of Butylbenzene Isomers on Zeolite HBeta: Methanol-to-Olefins Hydrocarbon Pool Chemistry and Secondary Reactions of Olefins," *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8768-8773(2002).
21. 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).
22. Park, T.-Y. and Froment, G. F., "Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. 2. Experimental Results, Model Discrimination, and Parameter Estimation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4187-4196(2001).
23. Alwahabi, S. M. and Froment, G. F., "Conceptual Reactor Design for the Methanol-to-Olefins Process on SAPO-34," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 5112-5122(2004).
24. Wu, X., Abraha, M. G. and Anthony, R. G., "Methanol Conversion on SAPO-34: Reaction Condition for Fixed-Bed Reactor," *Appl. Catal. A: General*, **260**, 63-69(2004).
25. Gayubo, A. G., Vivanco, R., Alonso, A., Valle, B. and Aguayo, A. T., "Kinetic Behavior of the SAPO-18 Catalyst in the Transformation of Methanol into Olefins," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6605-6614(2005).
26. Keil, F. J., Hinderer, J. and Garayhi, A. R., "Diffusion and Reaction in ZSM-5 and Composite Catalysts for the Methanol-to-Olefins Process," *Catal. Today*, **50**, 637-650(1999).
27. Chen, D., Rebo, H. P. and Holmen, A., "Diffusion and Deactivation During Methanol Conversion over SAPO-34: A Percolation Approach," *Chem. Eng. Sci.*, **S4**, 3465-3473(1999).
28. Chen, D., Rebo, H. P., Gronvold, A., Moljord, K. and Holmen, A., "Methanol Conversion to Light Olefins over SAPO-34: Kinetic Modeling of Coke Formation," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35**,

- 36, 121-135(2000).
29. Dewaele, O., Geers, V. L., Froment, G. F. and Marin, G. B., "The Conversion of Methanol to Olefins: A Transient Kinetic Study," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4385-4395(1999).
30. Soundararajan, S., Dalai, A. K. and Berruti, F., "Modeling of Methanol to Olefins (MTO) Process in a Circulating Fluidized Bed Reactor," *Fuel*, **80**, 1187-1197(2001).
31. Seo, G., Song, Y. S., Byun, D. H. and Ha, B. H., "Olefin Selectivity in the Conversion of Methanol over Phosphorus Modified HZSM-5 Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res.*, **26**(6), 591-589(1988).
32. Seo, G. and Ryoo, R., "³¹P, ²⁷Al, and ¹²⁹Xe NMR Study of Phosphorus-Impregnated HZSM-5 Zeolite Catalysts," *J. Catal.*, **124**, 224-230(1990).
33. Seo, G., Kim, D. C., Ko, T.-S. and Park, T. J., "The Effect of Phosphorus Impregnation on HZSM-5 Zeolite in 1-Butenes Conversion," *Korean Chem. Eng. Res.*, **29**(4), 494-502(1991).
34. Rhee, K., Cho, M., Jeong, B. and Seo, G., "Catalytic Properties of Borosilicate in Methanol Conversion," *J. Korean Chem. Soc.*, **34**(4), 360-369(1990).
35. Djieugoue, M.-A., Prakash, A. M. and Kevan, L., "Catalytic Study of Methanol-to-Olefins Conversion in Four Small-Pore Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Influence of the Structural Type, Nickel Incorporation, Nickel Location, and Nickel Concentration," *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6452-6461(2000).
36. 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).
37. 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).
38. Dahl, I. M., Modtad, H., Akporiaye, D. and Wendelbo, R., "Structural and Chemical Influences on the MTO Reaction: A Comparison of Chabazite and SAPO-34 as MTO Catalysts," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 185-190(1999).
39. Ko, T.-S. and Seo, G., "Methanol Conversion over SAPO-34 Molecular Sieve Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **28**(2) 163-171(1990).
40. Ko, T.-S. and Seo, G., "Conversion of Olefins over SAPO-34 Molecular Sieve Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **29**(3), 263-269(1991).
41. 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 Olefin over Cobalt-, Manganese- and Nickel-Incorporated SAPO-34 Molecular Sieves," *Fuel Process. Technol.*, **83**, 203-218(2003).
42. Venkatathri, N., "Synthesis and Characterization of High Silica Content Silicoaluminophosphate SAPO-35 from Non-Aqueous Medium," *Catal. Commun.*, **7**, 773-777(2006).
43. Franklin, I. L., Beale, A. M. and Sankar, G., "On the Activity, Longevity and Recyclability of Mn(II) and Co(II) Substituted AIPO-18 Catalysts for the Conversion of Methanol to Light Olefins," *Catal. Today*, **81**, 623-629(2003).
44. Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Alonso, A., Atutxa, A. and Bilbao, J., "Reaction Scheme and Kinetic Modelling for the MTO Process over a SAPO-18 Catalyst," *Catal. Today*, **106**, 112-117(2005).
45. Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Vivanco, R., Alonso, A. and Bilbao, J., "Initiation Step and Reactive Intermediates in the Transformation of Methanol into Olefins over SAPO-18 Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7279-7286(2005).
46. Wang, W., Seiler, M. and Hunger, M., "Role of Surface Methoxy Species in the Conversion of Methanol to Dimethyl Ether on Acidic Zeolites Investigated by *In Situ* Stopped-Flow MAS NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12553-12558(2001).
47. Wang, W., Jiang, Y. and Hunger, M., "Mechanistic Investigation of the Methanol-to-Olefin(MTO) Process on Acidic Zeolite Catalysts by *In Situ* Solid-State NMR Spectroscopy," *Catal. Today*, **113**, 101-114(2006).
48. Carlson, L. K., Isbester, P. K. and Munson, E. J., "Study of the Conversion of Methanol to Dimethyl Ether on Zeolite HZSM-5 Using *In Situ* Flow MAS NMR," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **16**, 93-102(2000).
49. Dahl, I. M. and Kolboe, S., "On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34," *J. Catal.*, **149**, 458-464(1994).
50. Dahl, I. M. and Kolboe, S., "On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34. 2. Isotope Labelling Studies of the Co-Reaction of Propene and Methanol," *J. Catal.*, **161**, 304-309(1996).
51. Arstad, B., Nicholas, J. B. and Haw, J. F., "Theoretical Study of the Methylbenzene Side-Chain Hydrocarbon Pool Mechanism in Methanol to Olefin Catalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2991-3001(2004).
52. Marcus, D. M., Song, W., Abubakar, S. M., Jani, E., Sassi, A. and Haw, J. F., "Reactions of Halobenzenes with Methanol on the Microporous Solid Acids HBeta, HZSM-5, and HSAPO-5: Halogenation does not Improve the Hydrocarbon Pool," *Langmuir*, **20**, 5946-5951(2004).
53. Haw, J. F. and Marcus, D. M., "Well-Defined (Supra)Molecular Structures in Zeolite Methanol-to-Olefin Catalysis," *Top. Catal.*, **34**(1-4), 41-48(2005).
54. Guisnet, M., "'Coke' Molecules Trapped in the Micropores of Zeolites as Active Species in Hydrocarbon Transformations," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **182-183**, 367-382(2002).
55. Patcas, F. C., "The Methanol-to-Olefins Conversion over Zeolite-Coated Ceramic Foams," *J. Catal.*, **231**, 194-200(2005).
56. Masuda, T., Asanuma, T., Shouji, M., Mukai, S. R., Kawase, M. and Hashimoto, K., "Methanol to Olefins using ZSM-5 Zeolite Catalyst Membrane Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 649-656(2003).
57. Tago, T., Iwakai, K., Morita, K., Tanaka, K. and Masuda, T., "Control of Acid-Site Location of ZSM-5 Zeolite Membrane and its Application to the MTO Reaction," *Catal. Today*, **105**, 662-666(2005).
58. 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).
59. Bjorgen, M., Olabye, U., Petersen, D. and Kolboe, S., "The Methanol-to-Hydrocarbons Reaction: Insight into the Reaction Mechanism from [¹²C]Benzene and [¹³C]Methanol Coreactions over Zeolite H-Beta," *J. Catal.*, **221**, 1-10(2004).
60. Wang, W., Buchholz, A., Seiler, M. and Hunger, M., "Evidence for an Initiation of the Methanol-to-Olefin Process by Reactive Surface Methoxy Groups on Acidic Zeolite Catalysts," *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **125**, 15260-15267(2003).
61. Lesthaeghe, D., Speybroeck, V. V., Marin, G. B. and Waroquier, M., "What Role do Oxonium Ions and Oxonium Ylides Play in the ZSM-5 Catalyzed Methanol-to-Olefin Process," *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 309-315(2006).
 62. Jiang, Y., Marthala, V. R. R., Huang, J., Sulikowski, B. and Hunger, M., "Effect of Organic Impurities on the Hydrocarbon Formation via the Decomposition of Surface Methoxy Groups on Acidic Zeolite Catalysts," *J. Catal.*, **238**, 21-27(2006).
 63. Seiler, M., Schenk, U. and Hunger, M., "Conversion of Methanol to Hydrocarbons on Zeolite HZSM-5 Investigated by *In Situ* MAS NMR Spectroscopy under Flow Conditions and On-Line Gas Chromatography," *Catal. Lett.*, **62**, 139-145(1999).
 64. Hunger, M., Seilver, M. and Buchholz, A., "*In Situ* MAS NMR Spectroscopic Investigation of the Conversion of Methanol to Olefins on Silicoaluminophosphates SAPO-34 and SAPO-18 under Continuous Flow Conditions," *Catal. Lett.*, **74**(1-2), 61-68(2001).
 65. Han, X., Yan, Z., Zhang, W. and Bao, X., "Applications of *In Situ* NMR in Catalytic Processes of Organic Reactions," *Curr. Org. Chem.*, **5**, 1017-1037(2001).
 66. Svelle, S., Bjorgen, M., Kolboe, S., Kuck, D., Letzel, M., Olsbye, U., Sekiguchi, O. and Uggerud, E., "Intermediates in the Methanol-to-Hydrocarbons (MTH) Reaction: a Gas Phase Study of the Unimolecular Reactivity of Multiply Methylated Benzenium Cations," *Catal. Lett.*, **109**(1-2), 25-35(2006).
 67. Svelle, S., Aravinthan, S., Bjorgen, M., Lillerud, K.-P., Kolboe, S., Dahl, I. M. and Olsbye, U., "The Methyl Halide to Hydrocarbon Reaction over H-SAPO-34," *J. Catal.*, **241**, 243-254(2006).
 68. Lesthaeghe, D., Speybroeck, V. V., Marin, G. B. and Waroquier, M., "Understanding the Failure of Direct C-C Coupling in the Zeolite-Catalyzed Methanol-to-Olefin Process," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1714-1719(2006).
 69. Marcus, D. M., McLachlan, K. A., Wildman, M. A., Ehresmann, J. O., Kletnieks, P. W. and Haw, J. F., "Experimental Evidence from H/D Exchange Studies for the Failure of Direct C-C Coupling Mechanism in the Methanol-to Olefin Process Catalyzed by HSAPO-34," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3133-3136(2006).