

SAPO-34 촉매상에서 디메틸에테르로부터 경질올레핀 제조 및 물의 첨가 효과

백승찬 · 이윤조 · 전기원[†]

한국화학연구원 신화학연구원
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2006년 5월 15일 접수, 2006 7월 13일 채택)

Effect of Water Addition on the Conversion of Dimethyl Ether to Light Olefins over SAPO-34

Seung-Chan Baek, Yun-Jo Lee and Ki-Won Jun[†]

New Chemistry Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 15 May 2006; accepted 13 July 2006)

요 약

SAPO-34 촉매상에서 DME(dimethyl ether) 또는 메탄올로부터 경질 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부텐)을 제조하는 반응을 수행하여, 각각의 올레핀들과 CO, CO₂와 같은 부 생성물의 수율을 반응온도와 시간의 흐름에 따라 비교해서 관찰하였다. DME 전환반응은 메탄올 전환반응과 비교하여 볼 때 촉매의 비활성화가 급격히 진행되었다. 물을 첨가할 경우, 올레핀의 수율을 증가와 함께 코크 생성에 의한 촉매의 비활성화가 감소하여 촉매의 수명이 길어짐을 확인하였다.

Abstract – Conversion of DME (dimethyl ether) or methanol to light olefins (ethylene, propylene, butenes) over SAPO-34 were systematically studied, where it was observed that DME was dehydrated to light olefins and partially converted to by-products such as CO and CO₂ at various reaction temperatures on the time-on-stream. SAPO-34 catalyst during the DTO (dimethyl ether-to-olefins) reaction was significantly deactivated compared with MTO (methanol-to-olefins) reaction. By addition of water to the reaction feed, the yield to light olefins was not only increased, but the life time of the catalyst was also prolonged by the suppression of the coke formation by steam.

Key words: DME, Methanol, Light Olefins, SAPO-34, Water Effects

1. 서 론

합성가스로서 잘 알려진 CO와 H₂는 천연가스의 개질 반응 혹은 석탄의 가스화를 통해서 얻어질 수 있고, 다시 이 합성가스는 메탄올 합성 공정을 통해서 메탄올로 전환될 수 있다. 메탄올은 촉매상에서 가솔린 혹은 올레핀으로 전환이 가능하며, 메탄올로부터 가솔린을 얻는 공정(MTG: methanol to gasoline process)은 중간 기공을 가진 ZSM-5 제올라이트 촉매상에서 공정개발이 이루어졌다.

공업적으로 고부가가치를 가진 폴리올레핀 수요가 급증함에 따라 최근에는 메탄올로부터 석유화학의 원료가 되는 경질 올레핀을 제조하는 공정(MTO: methanol to olefins process)개발 및 그에 관련된 촉매에 관한 연구가 활발히 진행되어왔다[1]. 특히 작은 기공을 가진 SAPO-34 분자체 촉매는 MTO 반응에서 C₂-C₄ 올레핀으로의 높은 선택도를 가진 우수한 촉매로 알려져 있다. 또한, SAPO-34 촉

매는 중간 크기인 10-membered ring의 기공크기를 갖는 ZSM-5와는 달리 기공 크기가 작은 8-membered ring의 기공과 1.0 × 0.7 nm의 cage를 갖는 3차원적인 세공 구조인 chabazite의 구조를 형성한다. 따라서 8-membered ring window는 메탄올, DME, 에틸렌, 프로필렌 그리고 선형구조의 C₄ 탄화수소만이 기공 구조를 통과할 수 있고, 그 외의 탄화수소들은 세공 밖으로 빠져나갈 수 없으므로 경질 올레핀에 대한 높은 선택도를 갖게 되며 약산성 성질을 갖게 된다. 이러한 형상 선택성(shape selectivity)으로 인해 메탄올로부터 공업적으로 가치 있는 에틸렌, 프로필렌을 높은 선택도로 제조할 수 있다. 반면에 반응 중 coke 형성에 덜 민감한 ZSM-5 촉매에 비해 coke 형성이 심각하기 때문에 촉매의 수명 및 안정성을 높이고 경질 올레핀의 선택도를 증가시키기 위해 전이 금속을 분자체 골격에 부분적으로 치환하거나 결정 크기를 줄여서 SAPO-34 촉매를 합성하는 촉매개발에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다[2-5].

본 연구에서는 MTO 반응에서의 중간 생성물인 DME(dimethyl ether)로부터 경질 올레핀을 생성하는 새로운 공정(DTO: dimethyl

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kwjun@kriect.re.kr

ether to olefins process) 및 촉매 개발에 관한 연구의 일환으로 높은 선택성을 가진 H-SAPO-34 분자체 촉매를 합성하여 그 특성을 조사하고, 촉매의 반응성에 관한 연구를 수행하였다. 또한, 시간의 흐름에 따른 촉매의 비활성화 추이를 보고 올레핀이 생성되는 반응 조건하에서 물 농도의 영향에 따른 촉매의 비활성화를 개선하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. H-SAPO-34 촉매합성

SAPO-34 분자체 촉매는 이미 문헌에 보고된 방법으로 제조하였다[6]. Silica 원으로는 fumed silica(Aldrich, 99%)를 사용했고, alumina 원으로는 pseudoboehmite(Catapal A, Sasol)를 사용했으며 골격을 형성하는 유기 염기인 templating agent로는 morpholine (Acros, 99%)을 사용하였다. 반응물의 젤 조성은 몰비로서 1.0 Al₂O₃:1.0 P₂O₅:0.6 SiO₂:2.0 morpholine:60 H₂O로 수열합성에 의해 SAPO-34를 합성하였다. 500 ml 비이커에 증류수 80 ml를 pseudoboehmite(Catapal A) 46.64 g에 가하고 74.16 g의 H₃PO₄(Acros, 85%)와 다시 80 ml의 증류수를 2시간에 걸쳐 천천히 가하고 잘 혼합되도록 추가로 2시간 동안 교반하였다. 위의 용액에 11.52 g의 fumed silica(Aldrich, 99%)와 80 ml의 증류수를 천천히 가하고 30분간 교반하였다. 마지막으로 56.32 g의 morpholine(Acros, 99%)과 80 ml의 증류수를 천천히 가했다. Aging을 위해 상온에서 24시간 동안 교반하면서 방치하였다. 위에서 생성된 gel은 teflon lined autoclave에 넣고 48시간 동안 200 °C에서 가열하였다. 결정화된 생성물은 모액으로부터 과량의 증류수로 여러 번 세척 후 여과한 후 120 °C에서 하루 동안 건조시켰다. 합성된 생성물은 공기를 불어넣어 주면서 550 °C에서 24시간 동안 소성하여 morpholine 주형체를 제거하였다.

2-2. 촉매활성 실험

Pyrex 유리관을 반응기로 사용하여 고정층 반응기로 조립하였고, 열전쌍을 촉매층 내부에 설치하여 반응 온도를 제어하였다. 합성된 H-SAPO-34 촉매 0.49 g을 1/4 inch pyrex 반응기에 넣고 500 °C에서 60 ml/min He으로 3시간 동안 활성화시켰다. 반응온도에 도달하였을 때 메탄올은 syringe pumpe를 이용하여 0.01 ml/min로 preheater에 주입하였다(WHSV=1.0 h⁻¹). 반응물이 DME일 경우에는 DME 가스용 MFC(mass flow controller, MKS)를 이용하여 6 ml/min DME를 반응기 내부로 흘려주었다.(WHSV=1.3 h⁻¹) 반응온도는 300~500 °C에서 촉매의 활성을 조사하였다. 또한, sampling valve에 생성물이 응축되지 않도록 가열한 상태에서 시료를 채취하여 on-line으로 반응기와 연결된 GC의 FID와 TCD로 분석하였다. 이때 column으로는 GS-Q와 Porapak-Q를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 촉매에 대해 X-선 회절 분석(XRD) 및 주사 전자현미경(SEM) 분석을 통해 Fig. 1 및 Fig. 2의 특성 분석 결과를 얻었고, 이 결과를 토대로 합성된 촉매는 순수한 SAPO-34의 구조와 결정성을 지님을 확인할 수 있었다[7]. Fig. 1은 합성된 SAPO-34 촉매의 XRD 패턴을 보여준다. 주요 회절 피크의 상대적 세기와 패턴은 문헌과 일치되는 결과를 얻었고 이 회절 패턴은 CHA(chabazite) 구조와 같

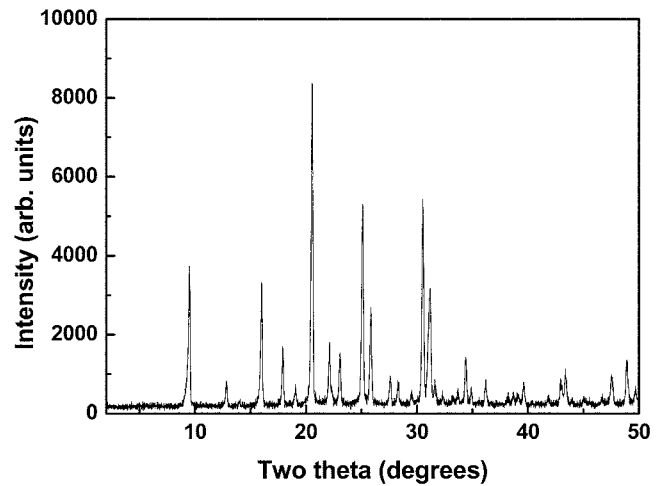


Fig. 1. X-Ray powder diffraction pattern of as-synthesized SAPO-34.

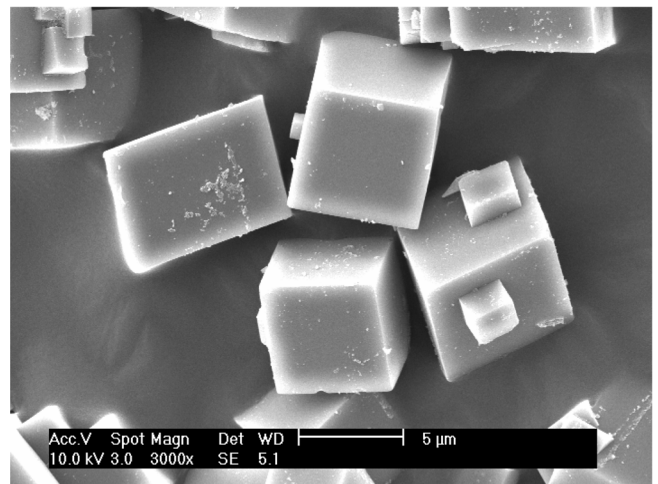


Fig. 2. Scanning electron micrograph of as-synthesized SAPO-34.

다. $2\theta=7^\circ$ 부근의 피크는 나타나지 않았으며 이는 합성된 SAPO-34 촉매 안에 SAPO-5의 불순물이 존재하지 않고 순수한 결정상태의 SAPO-34가 합성되었음을 보여준다. Fig. 2는 SAPO-34 촉매의 전자현미경 사진을 보여준다. 약 5~8 μm 정도의 cube 형태의 결정으로 CHA 구조의 rhombohedral symmetry를 보여준다.

3-1. 반응 온도 효과에 따른 DTO와 MTO의 반응 특성

반응물을 DME와 메탄올로 나누어 300~500 °C 범위의 온도에서 SAPO-34 촉매의 활성을 비교하였다. 두 종류의 반응기체는 온도영향을 조사하기 위해 수행되었다. 반응 유출 가스에서 방향족 탄화수소는 검출되지 않았다. 이는 H-SAPO-34 촉매의 세공입구의 크기가 0.38 nm로 기공 크기가 작아 기공 내에서 방향족 탄화수소가 생성되더라도 기공을 빠져나올 수 없는 이유에 기인한다[2].

Fig. 3~4는 반응 온도에 따른 DME와 메탄올 전환에 미치는 영향과 C₂, C₃, C₄ 선택도에 얼마나 영향을 나타내는지를 보여준다. MTO 반응일 경우에는 반응온도가 350 °C부터 메탄올의 전환율이 100%에 이른다(Fig. 3). 반면에 DTO 반응에서는 반응온도가 400 °C 이상

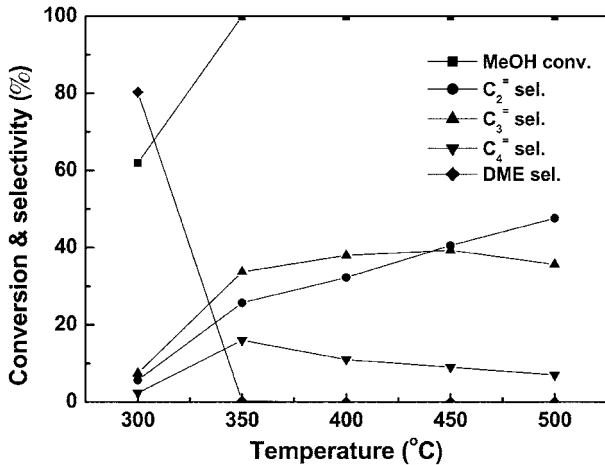


Fig. 3. Effect of reaction temperature on methanol conversion and product selectivity (catalyst: H-SAPO-34, feed: MeOH : N₂ : 11 (mol/mol), WHSV(MeOH)=1.0 h⁻¹, reaction time=20 min).

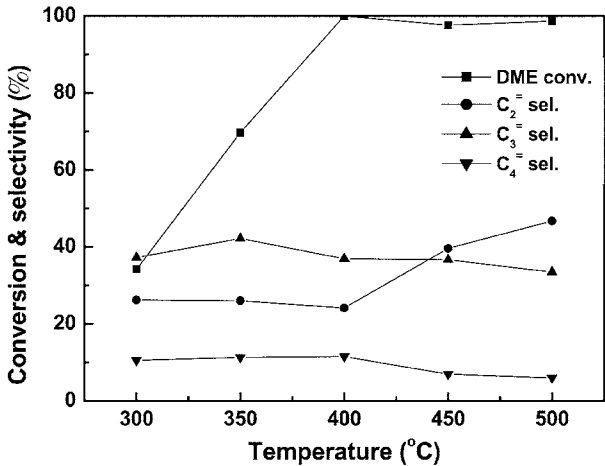


Fig. 4. Effect of reaction temperature on DME conversion and product selectivity (catalyst: H-SAPO-34, feed: DME : He=1 : 6 (mol/mol), WHSV(DME)=1.3 h⁻¹, reaction time=20 min).

일 때 DME의 전환율이 100%에 도달하게 된다(Fig. 4). 에틸렌과 프로필렌의 선택도를 비교해보면 300 °C의 낮은 반응온도에서도 DTO 반응은 C₂~C₄ 선택도가 MTO 반응에서 보다 더 높으며, 특히 프로필렌에 대한 선택도가 높음을 확인할 수 있었다. 두 반응 모두 450 °C 이상의 온도에서 반응 초기의 올레핀의 선택도가 매우 높다. 에틸렌과 프로필렌의 선택도를 비교해 보면 450 °C 이하의 반응온도에서는 프로필렌의 선택도가 더 높다. 그러나 500 °C 이상의 고온으로 반응온도가 높아지면 프로필렌, 에틸렌, 부텐 간의 재평형이 촉진되어, 열역학적인 평행이 우세한 에틸렌의 선택도가 증가하게 된다[8].

3-2. 반응 시간에 따른 올레핀의 수율 변화

Fig. 5-6은 SAPO-34 촉매상에서 반응시간에 따른 DTO와 MTO 생성물의 분포변화를 보여준다. 두 반응 모두 반응시간이 길어지면 포화 탄화수소 즉, 파라핀의 수율이 낮아지고 올레핀 수율은 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 반응 초기에는 강한 산점에 의한

hydride transfer 반응에 의해 생성되는 포화 탄화수소가 반응이 진행됨에 따라 코크가 생성과 함께 그 양이 감소하는 반면 비교적 온화한 산점에서 탈수소반응에 의해 생성되는 올레핀은 반응 초기에 coke에 의해 강산점이 비활성화됨에 따라 약간 증가하는 경향을 보인다. 궁극적으로는 반응의 진행과 함께 생성된 코크로 인해 촉매활성이 저하된다. MTO 반응의 경우 400 °C 이상의 온도에서 반응시간이 길어짐에 따라 C₂~C₄ 올레핀 수율합이 80% 이상으로 매우 높은 수율을 보였다. 400 °C에서 활성은 80분 이상 유지되었고 파라핀의 수율도 일정하게 유지되었다. 450 °C의 온도에서는 올레핀 수율이 120분 이상 유지되었으나 500 °C의 온도에서는 80분 후에 급격하게 감소함을 볼 수 있었고, 이는 일정 온도(450 °C)까지는 올레핀 생성에 유리하나 그 이상의 온도에서는 생성된 올레핀이 다시 반응하여 coke를 형성함으로써 촉매의 비활성화가 진행되어 활성시간이 줄어들게 된다. 한편, MTO 반응에서 DME의 수율은 낮은 온도 영역(300~350 °C)에서 높게 나타나며 높은 온도에서는 반응 시간이 지남에 따라, 즉 촉매의 비활성화와 함께 나타나기 시작한다. 이는 메탄올 탈수소 반응에 의해 생성된 DME는 올레핀 생성의 중간물질이며 이 반응은 올레핀 생성반응보다 온화한 조건에서 일어나기 때문이다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 MTO 반응에서 올레핀 생성은 반응온도가 증가함에 따라 촉매수명이 450 °C를 정점으로 증가하다가 감소하는 양상을 보인다. 마찬가지로 DTO 반응도 같은 양상을 보이

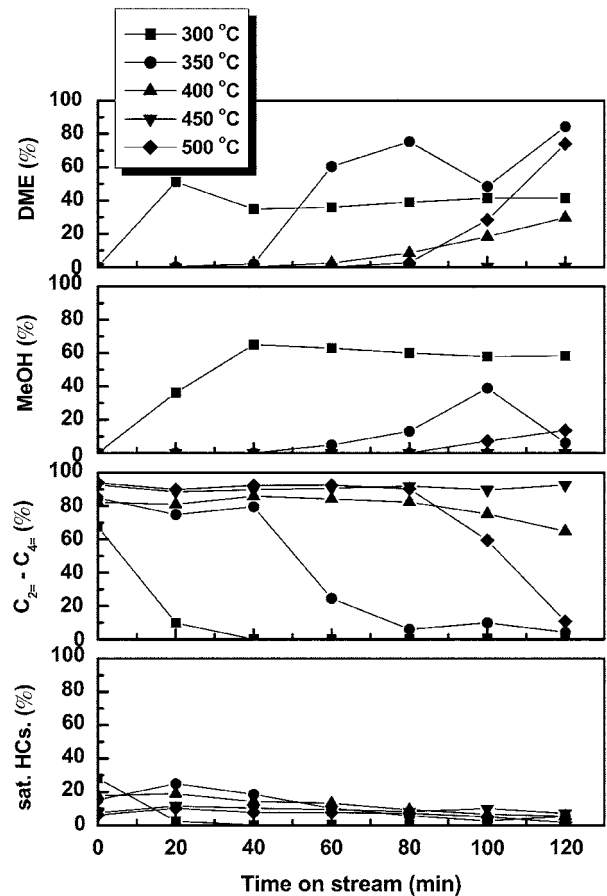


Fig. 5. Effect of reaction time on the distribution of products in the methanol dehydration (catalyst: H-SAPO-34, feed: MeOH : N₂ = 1 : 11 (mol/mol), WHSV(MeOH)=1.0 h⁻¹).

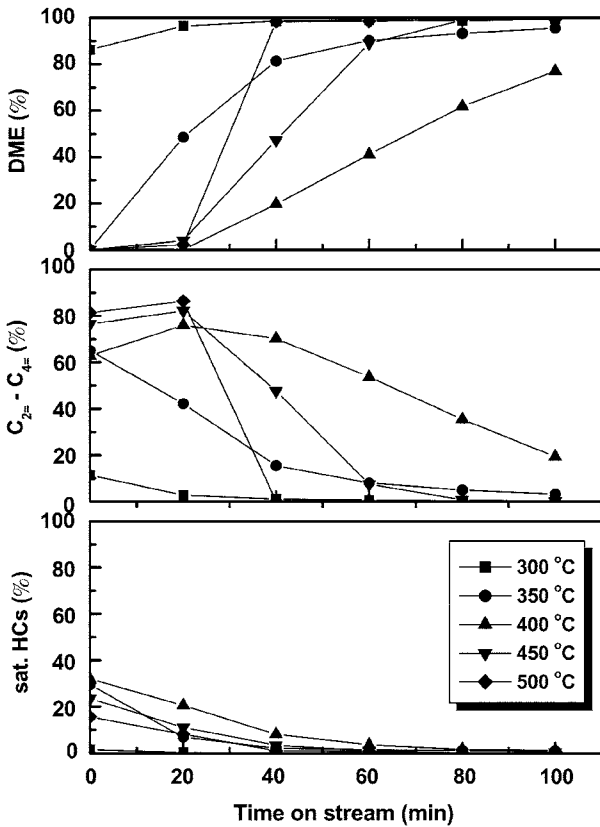


Fig. 6. Effect of reaction time on the distribution of products in the DME dehydration (catalyst: H-SAPO-34, feed: DME : He=1 : 6 (mol/mol), WHSV(DME)=1.3 h⁻¹).

지만 400 °C에서 최대 촉매 수명을 가진다(Fig. 6). DTO 반응의 경우 촉매의 비활성화는 MTO 반응보다 반응시간이 길어짐에 따라 급격하게 진행된다. 400 °C 이상의 온도에서 올레핀의 수율은 20분 후에 감소함을 볼 수 있다. SAPO-34 촉매에서 활성저하는 MTO 반응과 비교해 볼 때 DTO 반응에서 더 심각하다. 이는 DTO 반응에서 SAPO-34 촉매의 산점이 coke 침적으로 인해 부분적으로 활성저하되는 속도가 MTO 반응에 비해 빠르게 진행되기 때문인 것으로 보인다. DTO 반응에서 coke의 생성이 빠른 이유는 반응에 의해 생성되는 물의 양이 MTO 반응에서 보다 절반밖에 되지 않기 때문이며, 나중에 자세히 언급하겠지만, 반응물에 물이 존재할 경우 coke 생성 억제에 의한 촉매 수명이 길어지게 되어 MTO 반응에서 촉매 수명이 DTO 반응에서 보다 길게 되는 것이다. Fig. 7에서는 나타나지 않았지만, 이 반응에서 반응시간에 따라 부 생성물인 CO와 CO₂의 수율이 일정하게 감소하는 것을 볼 수 있었으며 이는 반응 초기에 강한 산점에서 반응물의 reforming 반응에 의해 진행되는 것으로 보이며 반응이 진행됨에 따라 coke 생성에 의해 촉매의 비활성화에 따라 CO와 CO₂의 수율이 감소하는 것으로 여겨진다.

3.3. 물의 첨가 효과에 따른 DTO 반응 특성

Wu와 Anthony[9]와 Marchi 및 Froment[10]의 최근 연구에서 MTO 반응에 있어서 물과 같은 희석제를 첨가함으로써 메탄올의 분압을 낮출 때 올레핀으로의 선택도를 높일 수 있다고 보고하였다.

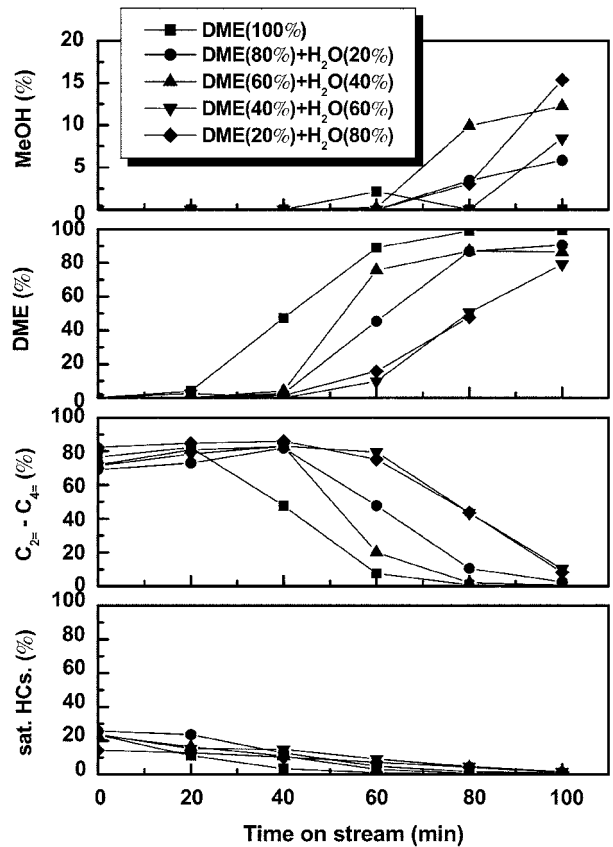


Fig. 7. Effect of water co-feed on the distribution of products in the DME dehydration (catalyst: H-SAPO-34, feed: DME : He=1 : 6 (mol/mol), WHSV(DME)=1.3 h⁻¹, reaction temperature=450 °C).

그리고 물을 희석제로 사용함으로써 높은 발열 반응인 MTO 반응의 반응열을 전달하는데 유리하다고 하였다. 촉매의 활성저하가 심각한 DTO 반응에서 올레핀으로의 최대 수율이 80% 이상이고 비활성화가 비교적 완만한 450 °C의 반응온도에서 물 농도를 변화시키면서 물 첨가 효과를 보였다. Fig. 7은 물 첨가 효과에 따른 DTO 생성물의 분포 변화를 나타내었다. 순수 DME의 경우와 비교해 볼 때 C₂=~C₄= 올레핀 수율이 물의 첨가된 공급 가스일 때 다소 증가되었으며 수명도 20~40분 이상 증가 됨을 볼 수 있다. 반응 기체에 첨가된 물 농도에 따라 비교해보면, 첨가된 물 농도가 부피비로 60% 이상에서 80% 미만일 때 가장 우수한 촉매적 성능과 안정성을 보인다. 이는 단순한 희석효과인지 아니면, decoking 효과인지 구별하기 위해 헬륨을 물을 대신해서 같은 부피만큼 흘려서 촉매활성실험을 수행해보았다. 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 물의 첨가로 DTO 반응성에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 물을 첨가했을 때 C₂=~C₄=의 수율이 20분 이상 유지되었고 촉매의 활성증가에 의한 CO+CO₂의 농도 역시 증가함을 보인다. 이는 물의 첨가로 인하여 SAPO-34 촉매 표면에 coke 형성을 감소시키는 역할을 하는 것으로 보인다. 그리고 촉매의 활성저하와 올레핀으로의 수율을 증가시키는 것은 극성을 띠는 물 분자에 의해 SAPO-34 촉매의 강산점을 점유하기 때문에 이 강산점에서 진행되는 올레핀들의 올리고머화를 순수 DME의 반응보다 덜 진행되어 coke 형성을 줄일 수 있고 생성된 올리고머들은 다시 올레핀으로 열분해가 이루어지는 채널을 유

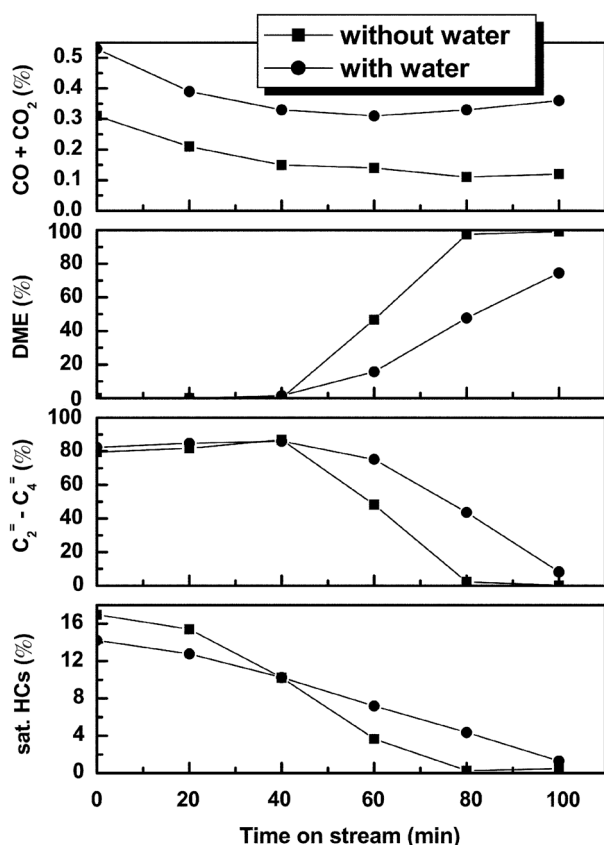


Fig. 8. Comparison of the catalytic activity changes during DME dehydration in the presence of water and absence of water (catalyst: H-SAPO-34, feed: with water: DME : He : water=1 : 6 : 3, without water: DME : He=1 : 9 (mol/mol), WHSV(DME)=1.3 h⁻¹, reaction temperature=450 °C).

지할 수 있다. 생성된 올레핀들은 coke가 덜 생성된 촉매에서 더 많은 수율로 통과하여 나오게 되는 것으로 생각된다. Table 1에 반응 초기에 SAPO-34 촉매상에서 반응물의 종류(메탄올, DME+물, DME)에 따른 촉매의 성능을 나타내었다. 메탄올을 촉매활성실험의 반응물로 사용하면 DME를 반응가스로 사용했을 때 보다 촉매의 활성은 다소 높게 나타났으나 올레핀 수율에는 반응물에 따른 차이가 거의 없었다. 또한, DME로부터 올레핀 제조에 있어서 물 첨가 효과는 초기 활성을 비교해 볼 때 올레핀 수율을 증가시키지는 못했다. 반면에 장시간 운전에서 있어서는 반응 동안 극심한 코크 침적이 예상되는 DTO 반응에서 SAPO-34 촉매의 활성을 유지시키고 촉매의 수명을 연장하는 decoking 효과가 있음을 알게 되었다. DTO 반응 후의 촉매를 550 °C에서 24시간 동안 공기를 흘려주면서 재생한 후에 같은 조건에서 촉매 활성 실험을 실시해보았다. 그 결과 촉매의 활성은 저하되지 않고 그대로 유지되었다. 이러한 결과를 통해 SAPO-34 촉매의 비활성화의 주된 원인은 coke 침적으로 볼 수 있다.

4. 결 론

미세기공의 SAPO 분자체, 특히 SAPO-34 촉매는 메탄올에서부터 경질 올레핀을 전환하거나 중간 생성물인 DME에서 경질 올레핀으로 전환하는 반응에 있어서 매우 우수한 촉매적 성능을 지닌다.

Table 1. Catalytic performance of the SAPO-34 catalyst with different feed compositions (450 °C, reaction time=20 min, conversion =100%)

Feed	Products (mol %)			
	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	sat. HCs	C ₂ ⁼ ~C ₄ ⁼
Methanol	40.55	39.33	11.54	88.46
DME(40%)+H ₂ O(60%)	33.34	35.62	15.43	78.28
DME	38.02	35.17	11.09	82.22

WHSV of methanol 1.0 h⁻¹

WHSV of DME 1.3 h⁻¹

SAPO-34 촉매상에서 MTO 반응과 비교할 때 DTO 반응은 촉매의 활성저하가 더 심각한 문제를 보이거나 물을 첨가하게 될 때 활성저하는 감소되고 촉매의 수명을 연장시킬 수 있다. 최적의 반응기체 조성은 DME 20-40%, 물 농도 60-80%이며, 이때 반응온도는 450 °C이며, 최대의 C₂⁼~C₄⁼ 올레핀 수율이 80% 이상 얻을 수 있었다.

감 사

이 연구는 산업기술연구회로부터 연구비를 지원받아 한국화학연구원 기공 고유사업으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Stöcker, M., "Methanol-to-Hydrocarbons: Catalytic Materials and their Behavior," *Microporous and Mesoporous Materials*, **29**, 3-48(1999).
- 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).
- Haw, J. F. and Marcus, D. M., "Well-defined (Supra)molecular Structures in Zeolite: Methanol-to-Olefin Catalysis," *Topics in Catalysis*, **34**, 41-48(2005).
- Liu, Z., Sun, C., Wang, G., Wang, Q. and Cai, G., "New Progress in R & D of Lower Olefin Synthesis," *Fuel Processing Technology*, **62**, 161-172(2000).
- Sousa-Aguiar, E. F., Appel, L. G. and Mota, C., "Natural Gas Chemical Transformations: The Path to Refining in the Future," *Catal. Today*, **101**, 3-7(2005).
- Djieugoue, M.-A., Prakash, A. M. and Kevan, L., "Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Studies on Reducibility, Location, and Adsorbate Interactions of Ni(I) in Ni(II)-Exchanged SAPO-34," *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4386-4391(1998).
- Prakash, A. M. and Unnikrishnan, S., "Synthesis of SAPO-34: High Silicon Incorporation in the Presence of Morpholine as Template," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**(15), 2291-2296(1994).
- Dessau, R. M., "On the H-ZSM-5 Catalyzed Formation of Ethylene from Methanol or Higher Olefins," *J. Catal.*, **99**, 111-116 (1986).
- Wu, X. and Anthony, R. G., "Effect of Feed Composition on Methanol Conversion to Light Olefins over SAPO-34," *Appl. Catal. A*, **218**, 241-250(2001).
- Marchi, A. J. and Froment, G. F., "Catalytic Conversion of Methanol into Light Alkenes on Mordenite-like Zeolites," *Appl. Catal.*, **94**, 91-106(1993).