

## 금속담지 ZSM-5 촉매를 사용한 에탄올로부터 방향족 화합물 제조에 관한 제올라이트의 금속성분 및 실리카/알루미나 비의 영향

김한규<sup>\*,\*\*\*</sup> · 양윤철<sup>\*</sup> · 정광은<sup>\*</sup> · 김태완<sup>\*</sup> · 정순용<sup>\*</sup> · 김철웅<sup>\*,†</sup> · 정성화<sup>\*\*</sup> · 이관영<sup>\*\*\*</sup>

\*한국화학연구원 그린화학연구단  
305-343 대전시 유성구 신성로 19  
\*\*경북대학교 화학과  
702-701 대구시 북구 산격동 1370  
\*\*\*고려대학교 화학공학과  
136-701 서울특별시 성북구 안암로 145  
(2013년 4월 1일 접수, 2013년 5월 1일 채택)

### Effect of Metal Addition and Silica/Alumina Ratio of Zeolite on the Ethanol-to-Aromatics by Using Metal Supported ZSM-5 Catalyst

Han-Gyu Kim<sup>\*</sup>, Yoon-Cheol Yang<sup>\*</sup>, Kwang-Eun Jeong<sup>\*</sup>, Tae-Wan Kim<sup>\*</sup>, Soon-Yong Jeong<sup>\*</sup>, Chul-Ung Kim<sup>\*,†</sup>,  
Sung Hwa Jhung<sup>\*\*</sup> and Kwan-Young Lee<sup>\*\*\*</sup>

*\*Research Center for Green Catalysis, Division of Green Chemistry and Engineering Research, Korea Research Institute of Chemical Technology, 19 Sinseong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*

*\*\*Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea*

*\*\*\*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea*  
(Received 1 April 2013; accepted 1 May 2013)

### 요 약

고정층 반응기를 사용하여 상업에서 에탄올로부터 방향족화합물 제조에 관한 ZSM-5 제올라이트의 금속성분 및 실리카/알루미나 비의 영향을 고찰하였으며, 반응온도, 중량공간속도(WHSV), 반응물인 에탄올에 물 및 메탄올 첨가 영향도 검토하였다. 촉매로는 Si/Al<sub>2</sub> 비율이 23~280 범위의 상용 ZSM-5에 Zn, La, Cu, Ga 성분을 함침시켜 촉매 활성 및 안전성 테스트에 사용하였다. 촉매의 특성분석을 위해 암모니아 승온탈착 실험(NH<sub>3</sub>-TPD)과 질소 흡-탈착실험을 수행하였다. 실험결과, 방향족화합물의 선택도에 관한 ZSM-5에 함침한 금속성분과 ZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub>비에 크게 영향을 받았는데, 함침금속은 Zn-La > Zn > La > Cu > Ga 순으로 감소하였으며, ZSM-5의 적절한 산점을 가진 Si/Al<sub>2</sub>=50, 80에서 가장 우수하였다. 최적 반응온도(437 °C)와 공간속도(0.8 h<sup>-1</sup>)에서 방향족화합물의 선택도는 초기 72%에서 30시간 이후 56%로 서서히 감소하는 경향을 나타내었다.

**Abstract** – The catalytic conversion of ethanol to aromatic compounds ETA was studied over ZSM-5 heterogeneous catalysts. The effect of reaction temperature, weight hourly space velocity (WHSV), and addition of water and methanol, which are the potential impurities of bio-ethanol, on the catalytic performance was investigated in a fixed bed reactor. Commercial ZSM-5 catalysts having different Si/Al<sub>2</sub> ratios of 23 to 280 and modified ZSM-5 catalysts by addition of metal (Zn, La, Cu, and Ga) were used for the activity and stability tests in ETA reaction. The catalysts were characterized with ammonia temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) and nitrogen adsorption-desorption techniques. The results of catalytic performance revealed that the optimal Si/Al<sub>2</sub> ratio of ZSM-5 is about 50~80 and the selectivity to aromatic compounds decreases in the order of Zn/La > Zn > La > Cu > Ga for the modified ZSM-5 catalysts. Among these catalysts from the ETA reaction, Zn-La/ZSM-5 showed the best catalytic performance for the ETA reaction. The selectivity to aromatic compounds was 72% initially and 56% after 30 h over the catalysts at reaction temperature of 437 °C and WHSV of 0.8 h<sup>-1</sup>.

Key words: Ethanol to Aromatics, Metal Impregnation, ZSM-5, Silica Alumina Ratio, Ethanol, Aromatics

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cukim@kriect.re.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

## 1. 서 론

오늘날 전 세계적으로 지구의 온난화로 인한 환경 문제와 화석연료의 고갈에 따른 고유가 시대에 직면해 있으며, 이에 따라 유럽, 북미 및 일본 등 세계 각국은 석유대체 원료를 사용한 기초 화학원료 및 화학소재의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 방향족화합물은 각종 유기화합물 및 고분자물질을 제조하는 기초 원료이며, 상업적으로 원유의 리포밍 및 크래킹 공정에 의해 얻어지고 있으며, BTX로 알려진 벤젠, 톨루엔, 자일렌은 대표적 방향족화합물이다. 그러나 이러한 원유는 기 발견된 유전을 기준으로 볼 때 현재의 소비 속도로 사용된다면 수십년 내에 고갈될 것으로 예측되고 있으며, 더욱이 대형 유전의 발견 숫자나 평균 규모도 현저하게 줄어들고 있어 원유 가격은 계속적으로 급등하는 고유가 시대에 직면해 있다.

이러한 방향족화합물의 제조는 반응물로 주로 메탄올을 사용한 연구가 다양하게 연구가 이루어지고 있다[1-10]. 석탄이나 천연가스에서 제조된 이러한 메탄올을 한 단계 반응에 의해 가솔린으로 전환(methanol-to-gasoline, MTG)하는 기술이 모빌(Mobil) 사에 의해 최초로 개발된 이후, 저급 올레핀, 디젤유, 방향족화합물 등을 선택적으로 제조하는 기술들이 다양하게 수행되고 있다[11-14]. 이러한 획기적인 기술은 ZSM-5 제올라이트라는 신촉매의 개발을 통해 이루어졌는데, 특히, 방향족화합물의 제조에 적합한 촉매로는 주로 산 촉매 및 금속성분을 포함한 촉매가 사용하고 있다. 즉, 생성물인 BTX의 분자 크기는 대략 0.5~0.7 nm를 갖기 때문에 이들을 선택적으로 제조하기 위해서는 촉매의 세공 크기가 BTX 분자 크기와 유사한 크기를 가진 제올라이트가 사용가능한데, 이 세공의 고리가 10개의 산소 혹은 T(tetrahedral)-atom(10-membered ring)으로 구성된 구조가 적당한 것으로 알려졌다.

이러한 메탄올 이외에 최근 들어 바이오에탄올을 원료로 사용한 방향족화합물 제조에 관심이 고조되고 있는데, 이는 석유대체자원으로부터 쉽게 얻을 수 있는 원료인 에탄올을 사용한다는 장점에 기인한다. 이러한 에탄올은 바이오유래 원료 중에서 가장 먼저 상업화가 이루어진 제품으로 브라질 등에서 이미 수송용으로 사용되고 있다. 더욱이 최근에는 천연가스, 석탄 혹은 비식용 바이오매스로부터 에탄올을 제조하려는 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 즉, 이는 원료 면에서 쉽게 확보 가능한 장점이 있으며, 제조 공정 중에서 발생하는 이산화탄소를 재순환할 수 있는 친환경적인 측면에 매우 크다[4,5]. 특히, 선택적인 방향족화 반응을 촉진하기 위해 추가로 금속성분을 제올라이트에 도입하는 연구가 주목받고 있는데[15-18], 금속함침 성분으로 팔라듐(Pd) 혹은 이리듐(Ir)을 함침한 ZSM-5 촉매는 알카리 이성화 혹은 프로판의 방향족화 반응에 유리하며, 니켈과 구리 성분은 메탄올과 톨루엔의 메탈화 반응 혹은 프로판의 방향족화 반응에 사용되고 있다. 또한 루세늄(Ru) 성분은 메탄올의 탈산소반응 혹은 에탄의 방향족화합물의 반응에 사용되며, 은(Ag) 금속은 메탄올로부터 방향족화합물의 제조에 적합한 것으로 알려져 있다. 에탄올을 원료로 사용한 경우에는 3% ZnO/27% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-TaKE-50(Si/Fe=550) 촉매를 사용하는 경우, 방향족화합물 선택도가 20% 정도를 나타내었으며[1], Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 함침한 촉매를 사용한 경우에는 방향족화합물 선택도가 20% 내외[4], Mo<sub>2</sub>C를 SiO<sub>2</sub>나 ZSM-5(Si/Al<sub>2</sub>=80)에 함침한 촉매를 사용한 경우에는 24.8%를 나타내었다[5]. 또한 ZSM-5(Si/Al<sub>2</sub>=29), 0.0795 h<sup>-1</sup> Ga 70%, 특정한 금속을 단독으로 함침하는 경우보다는 아연(Zn), 니

Table 1. Standard reaction conditions for ethanol to aromatics

Reactor size	1/2 inch × 20 cm
Reaction temperature (°C)	437
Reaction pressure (bar)	1.0
Reaction time (h)	40
H <sub>2</sub> pretreatment (cc/min) at 550 °C, 3 h	10
Ethanol feeding (cc/min)	0.011
Catalyst (g)	0.65
WHSV (h <sup>-1</sup> )	0.80

켈 및 구리 등을 적절하게 공침시키는 경우에 방향족화합물의 선택도를 더욱 증가시키는 것을 알 수 있었다[1-3,19-22].

본 연구에서는 에탄올로부터 방향족화합물을 선택적으로 제조하기 위해 ZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub> 비의 영향, Cu, Ni, Ga, La, Zn 등의 금속성분 도입 영향을 고찰하였다. 또한 최적화된 촉매를 사용하여 반응온도, WHSV, 반응물인 에탄올에 물과 메탄올의 첨가영향을 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 금속담지 촉매 제조 및 특성 분석

Table 2에는 실험에 사용한 제올라이트 사로부터 구입한 상용 ZSM-5를 나타내었다. ZSM-5의 실리카/알루미나(Si/Al<sub>2</sub>) 비는 23~280이며, 암모니아 형태는 500 °C에서 5시간 소성시켜 H<sup>+</sup> 형태로 변화시켜 사용하였다. 함침을 위한 금속성분의 전구체로는 구리 성분의 경우에는 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O(Acros 제품, 순도 99%), 아연 성분은 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(Aldrich 제품, 순도 98%), 란탄 성분은 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(Aldrich 제품, 순도 99.99%), 갈륨 성분은 Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(Aldrich 제품, 순도 99.9%)을 사용하였다.

사용한 제올라이트에 금속성분의 도입은 기 알려진 함침방법을 적용하였다[2]. 대표적인 한 예로 아연(Zn) 및 란탄(La)을 공침한 방법을 설명하면, 교반 기화기(rotavapor)에 제올라이트를 주입하고 전구체와 함침하기 위해 전구체인 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 및 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 에탄올에 잘 녹여 진공 하에서 서서히 이 기화기로 주입하여 제올라이트와 접촉시켜 30분간 잘 교반시키면서 함침시킨다. 이어서 100 °C에서 12시간 동안 건조시키고, 550 °C에서 5시간 동안 공기 분위기에서 하소시켜 금속함침 촉매를 제조하였다.

제조한 촉매의 특성분석을 위해 암모니아 승온 탈착 실험과 BET 비표면적 측정 실험을 실시하였다. 먼저, 암모니아 승온 탈착 실험(NH<sub>3</sub> temperature programmed desorption, NH<sub>3</sub>-TPD, BELCAT-B)은 촉매 0.01 g을 석영관 반응기에 넣은 후 헬륨 분위기 하에서 10 °C/min로 가열하고 200 °C까지 온도를 올리고 이 온도에서 24시간 동안 유지시킨다. 이어서 100 °C 까지 온도를 낮추고 암모니아를 펄스 형태로 5회에 걸쳐 주입하고, 여기에 헬륨가스를 흘려 물리흡착된 암

Table 2. Properties of commercial ZSM-5 catalysts

ZSM-5 zeolite code	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mole ratio	Nominal cation form	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
CBV 2314	23	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	425
CBV 3024E	30	H <sup>+</sup>	405
CBV 5524G	50	H <sup>+</sup>	425
CBV 8014	80	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	425
CBV 28014	280	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	400

모니아를 제거하는 과정으로 촉매의 산성도를 측정하였다. 또한 제조한 촉매의 BET 표면적 측정은 질소등온 흡착실험(Micromeritics ASAP 2000)에 의해 실시하였는데, 액체 질소 온도(-196 °C) 하에서 질소 흡착 실험을 실시하였다.

## 2-2. 촉매 반응 실험

촉매의 반응 활성평가는 고정층 촉매반응시스템을 사용하였다. 촉매는 관형 반응기에 0.65 g을 충전한 후, 반응 전에 촉매를 전처리하기 위해 수소가스를 10 cc/min으로 일정하게 흘려주어 550 °C에서 3시간 동안 유지시켜 환원시켰다. 이어서 촉매반응 실험을 실시하였는데, 반응압력은 상압으로 유지시켰으며 반응기의 온도는 일정한 온도로 조절하여 이 온도에 도달하면 액체크로마토그래피 펌프(HPLC pump)를 사용하여 원료인 에탄올은 250 °C로 유지된 예열기(preheater)를 거쳐 반응기로 연속적으로 공급하게 된다. 이때 질소를 에탄올과 물비로 동량 함께 주입하였다. 반응기를 거친 생성물은 반응기 하부 온도를 150 °C로 유지시킨 상태에서 가스 크로마토그래피(GC)로 전량 보내 각 성분의 분석하였다. 이 GC 분석은 TCD/FID의 두 종류의 검출기를 사용하였는데, TCD 검출기 쪽의 GC 컬럼은 프로파-큐(Porapak-Q, 2 m)였으며, FID 검출기 쪽은 디비-5(DB-5, 30 m)와 에이치피-이노왁스(HP-Innowax, 60 m) 컬럼을 연결한 형태로 사용하였으며, GC의 오븐온도는 초기온도 40 °C에서 250 °C로 승온시키면서 분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 촉매의 물리화학적 특성

Table 3에는 제조한 금속함침 촉매의 BET 비표면적과 세공부피 및 세공크기에 관한 질소등온 흡착실험 결과를 나타내었다. 금속을 함침하기 전의 시료인 HZSM-5(50)(CBV 5524G)의 비표면적을 기준으로 금속을 함침한 촉매의 비표면적은 약간 감소하였으며, Zn와 La 성분을 동시에 함침한 촉매인 Zn-La/ZSM-5(50) 촉매의 경우에는 타 촉매에 비해 비표면적이 감소하는 경향을 나타내었다. 여기서 각 제올라이트의 괄호 안의 숫자는 Si/Al<sub>2</sub> 비를 나타낸다. 또한 세공부피와 세공크기는 함침한 금속의 종류에 관계없이 거의 유사한 결과를

Table 3. BET surface area, micropore volume, and average pore size for 0.8 wt% metal supported ZSM-5(50)

Catalyst	*S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size (nm)
La/ZSM-5(50)	402	0.21	2.13
Zn/ZSM-5(50)	389	0.21	2.15
Ga/ZSM-5(50)	382	0.20	2.07
Zn/La/ZSM-5(50)	378	0.20	2.15

\*S<sub>BET</sub> and average pore diameter were measured by using N<sub>2</sub> adsorption

Table 4. NH<sub>3</sub>-TPD results for the Zn-La/ZSM-5 catalysts with different Si/Al<sub>2</sub> ratios

Catalyst	T <sub>peak</sub> (°C)		Weak acidity (mmol/g)	Strong acidity (mmol/g)	Total acidity (mmol/g)
	First peak	Second peak			
Zn-La/HZSM-5(23)	197.2	405.4	1.102	0.789	1.891
Zn-La/HZSM-5(30)	184.7	382.5	0.804	0.526	1.330
Zn-La/HZSM-5(50)	163.8	365.8	0.643	0.370	1.013
Zn-La/HZSM-5(80)	184.6	379.4	0.279	0.265	0.535
Zn-La/HZSM-5(280)	165.5	356.7	0.085	0.072	0.157

( ): Si/Al<sub>2</sub> ratio

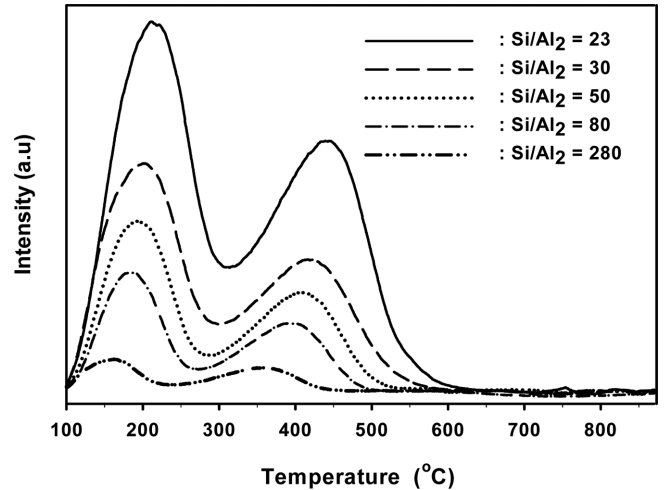


Fig. 1. NH<sub>3</sub>-TPD profiles on the Zn-La/ZSM-5 catalysts with different Si/Al<sub>2</sub> ratio.

나타내었다.

Fig. 1에는 ZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub> 비를 달리하여 여기에 금속성분으로 0.8 wt% Zn과 0.6 wt% La를 공침한 촉매를 사용한 암모니아 승온 탈착 실험 결과를 나타내었다. Table 4에는 Fig. 1의 결과에 의해 계산된 각 산점의 값과 산점을 나타내는 온도를 제시하였다. Fig. 1의 결과를 보면, 각 촉매는 200 °C 근처의 낮은 온도 영역과 400 °C 근처의 높은 온도 영역의 두 탈착 피크가 나타났는데, 일반적으로 높은 온도에서 피크는 촉매의 산점에서 흡착된 암모니아에 기인하며, 낮은 온도 영역에서의 피크는 장시간 진공을 유지하여 발생하는 표면의 환원에 기인한 암모니아가 약하게 남아 있는 상태를 나타낸다. 따라서 후자의 암모니아가 흡착된 반응 활성점(active site)은 메탄올을 사용하여 탄화수소 전환반응에 영향을 미치지 않는다고 알려져 있으며, 주로 높은 온도 영역의 피크 변화가 이러한 전환반응의 해석에 적용되고 있다[2]. Table 4의 결과를 보면, ZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub> 비가 증가함에 따라 강산점과 약산점 모두 감소하여 총 산점이 감소하였으며, 강산점 및 약산점을 나타내는 온도는 Si/Al<sub>2</sub> 비가 증가함에 따라 낮은 온도 영역으로 약간 이동하는 경향을 나타내었다.

### 3-2. 에탄올로부터 방향족화합물 제조시 금속함침 및 반응시간의 영향

Table 5에는 일정한 반응시간(40 h)에서 HZSM-5(50)에 다양한 금속성분을 함침시켜 촉매를 제조한 후 이를 사용하여 에탄올로부터 방향족화합물 제조 시 탄화수소의 생성물 분포를 나타내었다. 즉, 촉매는 Si/Al<sub>2</sub>=50을 가진 HZSM-5(50)에 Cu, Ga, Zn, La 등을 0.8 wt%로 동일하게 함침한 촉매이다. 반응은 상압, 반응온도 437 °C,

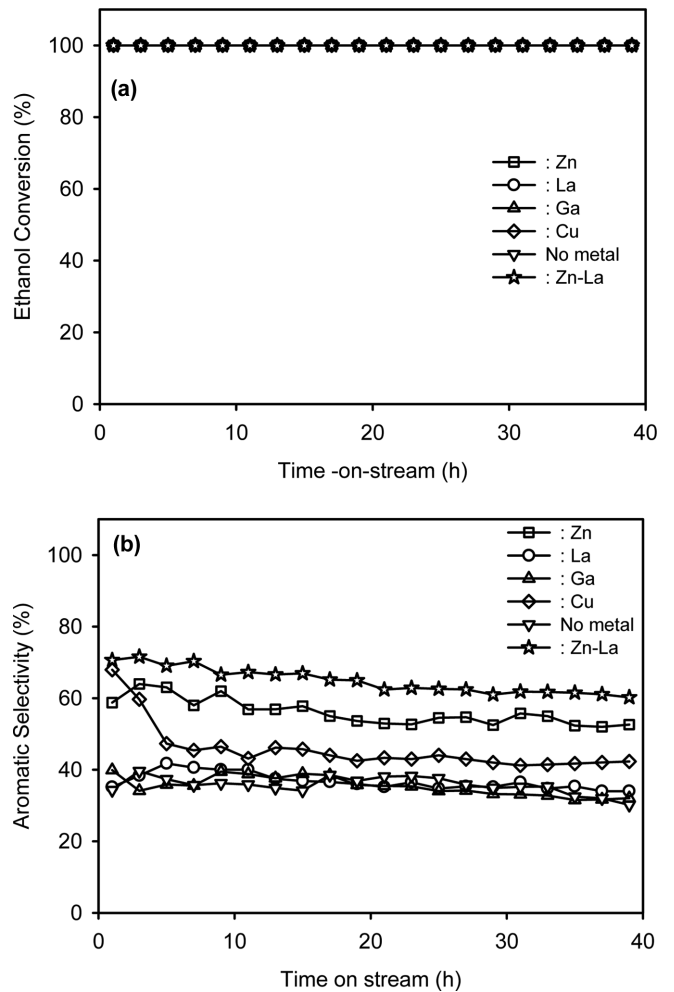
**Table 6. Hydrocarbon product distribution in ethanol-to-aromatics on the effect of methanol content in the feed over Zn-La/ZSM-5 catalyst (reaction conditions: 30 h, 1 bar, 437 °C, WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>)**

Feed	Carbon selectivity (%)												S <sub>ARO</sub> (%)
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	Toluene (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	EB	Xylene mixtures	Cumene (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> )	C <sub>9+</sub>	
EtOH	0.0	10.9	12.6	7.7	7.2	1.3	4.7	23.3	3.1	16.9	5.1	7.2	60.3
MeOH	4.5	5.6	16.0	4.3	7.4	0.0	2.8	15.6	0.0	26.1	2.2	15.6	62.3
EtOH/MeOH=0.5/0.5	9.4	6.7	11.4	5.0	4.1	0.0	3.5	18.5	1.6	24.0	3.0	12.9	63.4
EtOH/MeOH=0.9/0.1	5.8	7.0	12.0	6.4	6.4	0.0	4.9	23.8	2.6	19.0	4.2	7.9	62.4
EtOH/MeOH=0.8/0.2	3.9	19.8	3.1	7.4	5.5	0.0	3.8	20.2	2.5	20.4	4.5	8.9	60.3

EB: ethylbenzene, Xylene mixtures: sum of o-, m-, and p-xylene

WHSV=0.8 h<sup>-1</sup> 조건에서 실시하였으며, 모든 촉매는 반응 직전에 수소를 사용하여 550 °C에서 3시간 동안 10 cc/min으로 흘려주어 전처리를 실시한 후 실험한 결과이다. 또한 Fig. 2는 Table 5와 동일한 촉매를 사용하여 반응시간에 따른 에탄올로부터 방향족화합물 제조에 관한 실험결과를 나타내었다. 반응은 40시간 동안 반응을 실시하였는데, 함침한 금속의 종류에 관계없이 에탄올이 탄화수소로 100% 전환됨을 알 수 있었다. 통상 에탄올로부터 방향족화합물의 제조에 관한 메커니즘은 주로 에탄올의 탈수반응 단계를 거쳐 에틸렌이 얻어지며, 이 에틸렌이 곧바로 탈수소화 사이클 반응을 거치든지 혹은 올리고며, 크래킹 및 탈수소화 사이클 반응의 다단계 반응을 거쳐 방향족화합물이 전환되는 것으로 알려져 있다[2]. 실험결과를 살펴보면, 금속을 함침하지 않은 ZSM-5(50)의 경우에는 생성물중 에틸렌이 가장 많이 생성되었으며 방향족화합물의 선택도는 매우 낮았다. 따라서 방향족화합물의 선택도를 증대시키기 위해 금속성분의 함침하였는데 ZSM-5(50)에 금속성분으로 Zn, La, Ga, Cu 성분을 0.8 wt%로 동일한 양을 함침한 경우와 Zn와 La 성분을 공침한 경우를 비교하였다. 먼저 Table 5의 단일금속의 ZSM-5(50)에 함침한 결과를 살펴보면, 금속 종류에 따른 방향족화합물의 선택도는 Zn>Cu>La>Ga>무함침 순으로 낮아지는 경향을 나타내었으며, Zn를 함침한 촉매가 방향족화합물의 선택도가 가장 우수한 52.5%를 나타내었다. 특히, 방향족화합물의 선택도 중에는 Ga를 함침한 경우에는 에틸벤젠과 자일렌 혼합물의 선택도가 높게 나타났으며, 나머지 금속을 함침한 경우에는 톨루엔과 자일렌 혼합물이 높은 선택도를 나타내었는데, Zn를 함침한 촉매가 자일렌 혼합물의 선택도면에서 가장 우수하였다. 또한 Zn에 La를 공침한 경우에는 에틸렌의 선택도를 낮추어 방향족화합물의 선택도는 단일 금속을 함침한 경우에 비해 약간 더 향상되는 결과를 나타내었으며, 30시간 이후에는 61.0% 정도를 나타내었다.

반응시간에 따른 방향족화합물의 선택도는 Fig. 2에 나타내었는데 반응시간이 경과함에 따라 방향족화합물의 선택도는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 제올라이트 촉매를 사용한 촉매반응은 에탄올이 제올라이트 세공 내의 산점에 도달하여 분해되면서 반응이 일어나며 여러 경로를 거쳐 방향족화합물로 전환된다. 그러나 생성된 방향족화합물은 반응이 더 진행되면 코크가 생성되어 방향족화합물의 선택도를 낮추게 된다. 또한 이 ZSM-5에 Zn 및 La를 동시에 함침시킴에 따라 방향족화합물의 선택도는 더욱 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 이러한 La에 추가로 첨가는 반응물로 메탄과 프로펜(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)[2], FCC 가솔린[3,4] 및 메탄올을 사용한 방향족화 반응에서 관찰된 결과와 유사한 경향으로 La의 첨가 시 코크의 생성을 억제시켜 방향족화합물의 선택도를 증가시키는 역할을 하는



**Fig. 2. Conversion of ethanol (a) and selectivity to aromatics (b) versus time-on-stream for ETA reaction over various catalysts with different metals. (reaction conditions: 1 bar, 437 °C, WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>).**

것으로 생각된다[1].

Fig. 3에는 ZSM-5(50)를 사용하여 Zn와 La를 공침촉매를 제조 시 Zn의 함침량의 영향을 고찰한 결과를 나타내었다. 여기서 La 함량은 0.6 wt%로 고정하였으며 Zn 함량을 0.4, 0.8, 1.2 wt%로 변화시켜 금속함침 촉매를 제조하였다. 실험결과, Zn을 함침량에 무관하게 반응시간에 따라 방향족화합물의 선택도는 서서히 감소하는 경향을 나타내었으며, Zn 함량이 0.8 wt%일 때 방향족화합물의 선택도가 가장 높은 값을 나타내어 최적 Zn 함량이 존재함을 알 수 있었다.

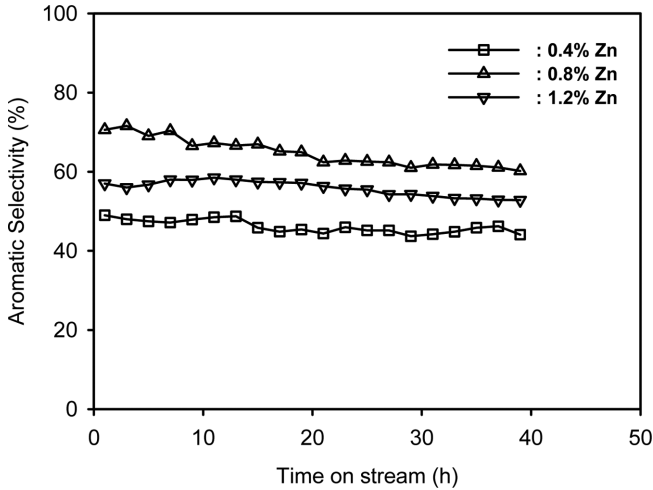


Fig. 3. Effect of Zn loading amount in Zn-La/HZSM-5(50) catalyst on the ethanol-to-aromatics (reaction conditions: 1 bar, 437 °C, WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>).

즉, 금속담지 제올라이트 촉매는 제올라이트의 산점과 Zn 금속의 도입에 의한 염기점이 형성되어 이 두 반응활성점에 의해 반응이 일어나게 되는데, Zn가 과량으로 도입 시 이러한 산점을 감소시켜 방향족화합물의 선택도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며, 따라서 적절한 Zn 함량에서 방향족화합물의 선택도에 가장 우수한 반응성을 나타내었다.

3-3. 에탄올로부터 방향족화합물 제조시 제올라이트의 Si/Al<sub>2</sub> 비 영향

Fig. 4에는 Si/Al<sub>2</sub> 비가 다른 ZSM-5에 0.8 wt% Zn와 0.6 wt% La를 공침한 촉매를 사용하여 에탄올로부터 방향족화합물 제조에 관한 실험결과를 나타내었다. Si/Al<sub>2</sub> 비율은 23~280으로 변화시켰다. 반응시간에 따른 방향족화합물 선택도는 ZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub> 비율에 관계없이 서서히 감소하는 경향이였으며, Zn, La 성분을 함침하지 않은 경우가 가장 낮은 값을 나타내었다. 또한 ZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub> 비율 영

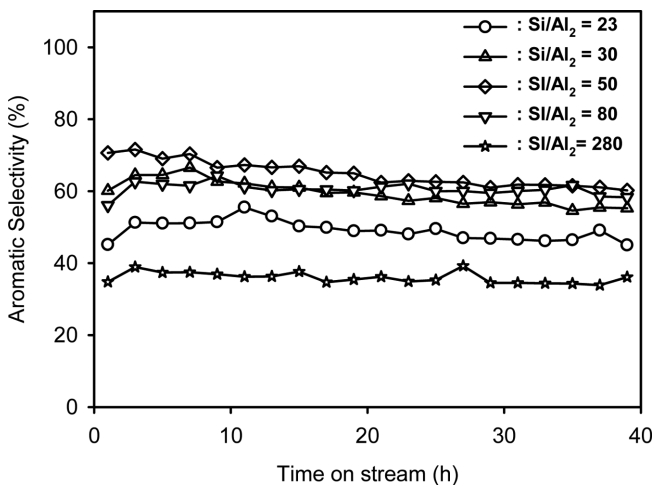


Fig. 4. Selectivity to aromatics versus time-on-stream on ethanol-to-aromatics over various catalysts by using HZSM-5 with different Si/Al<sub>2</sub> ratio (reaction conditions: 1 bar, 437 °C, WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>).

향은 Si/Al<sub>2</sub>=50, 80>Si/Al<sub>2</sub>=30>Si/Al<sub>2</sub>=23>Si/Al<sub>2</sub>=280 순으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 ZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub> 함량에 따라 Fig. 1 및 Table 4의 TPD 분석의 결과에서 알 수 있듯이 이 비율에 따라 촉매의 산점이 변하게 되는데, 적절한 산점의 범위를 갖는 Si/Al<sub>2</sub>=50, 80의 ZSM-5에 Zn-La 성분을 공침한 촉매가 방향족화합물의 선택도가 가장 우수한 결과를 나타내었다.

3-4. 에탄올로부터 방향족화합물 제조 시 반응온도 및 공간속도 (WHSV)의 영향

Fig. 5와 Fig. 6에는 방향족화합물의 선택도에 관한 반응온도와 공간속도의 영향을 각각 나타내었다. 먼저 Fig 5에는 반응온도 407~497 °C 범위에서 반응시간에 따른 방향족화합물의 선택도에 관한 결과를 나타내었다. 방향족화합물의 선택도에 관한 반응온도의 영향은 407 °C < 497 °C < 467 °C < 437 °C로 증가되어 적절한 온도를 가진 437 °C에서 방향족화합물의 선택도가 가장 높게 나타났으며, 반응온도가 낮은 407 °C에서는 방향족화합물 선택도가 38% 정도

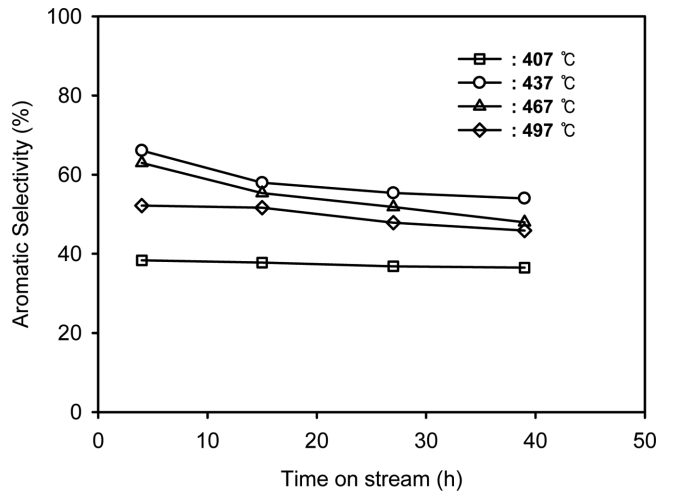


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the ethanol-to-aromatics over Zn-La/ZSM-5(50) catalyst (reaction conditions: 1 bar, WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>).

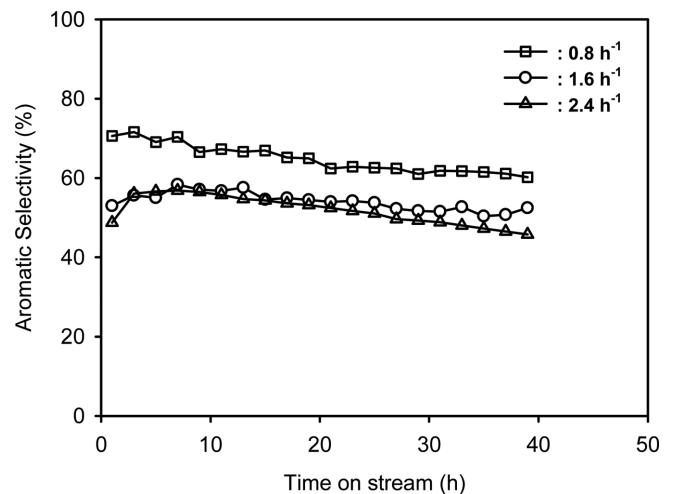


Fig. 6. Effect of WHSV on the selectivity of aromatic hydrocarbons over Zn-La/ZSM-5(50) catalyst (reaction conditions: 1 bar, 437 °C, WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>).

로 매우 낮았다. 최적온도인 437 °C에서는 방향족화합물의 선택도는 초기 반응시간에는 67% 정도를 나타내었으며, 반응시간에 따라 서서히 감소하여 40시간에서는 57%로 낮아졌다. Fig. 6에는 방향족화합물 선택도에 관한 공간속도의 영향을 나타내었는데, 공간속도는 0.8, 1.6, 2.4 h<sup>-1</sup>로 변화시켰다. 공간속도도 반응온도와 동일한 경향으로 반응시간에 따라 방향족화합물의 선택도는 서서히 감소하였으며, 공간속도 0.8 h<sup>-1</sup>에서 방향족화합물의 선택도가 1.6 h<sup>-1</sup>과 2.4 h<sup>-1</sup>에 비해 우수하였으며 후자는 거의 유사한 값을 나타내었다. 반응물로 메탄올을 반응물로 사용한 방향족화합물 제조 시 선택도는 함침한 금속성분에 의존하여 달라지는 경향을 나타내는데[2], Ga 및 Ag 성분을 함침한 경우에는 C<sub>9</sub> 방향족화합물이 주로 생성되며, 본 실험과 동일한 금속성분인 Zn-La 성분을 함침하여 메탄올을 사용한 실험에서는 BTX 방향족화합물이 주로 생성된다고 알려져 있는데 에탄올을 원료로 사용한 본 연구결과는 메탄올과 사용한 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

3.5. 반응물로 메탄올 및 물의 첨가 영향

Fig. 7에는 반응물인 에탄올에 물을 일부 첨가하여 방향족화합물의 선택도에 관한 물의 첨가 영향을 고찰하였다. 촉매로는 Zn-La/HZSM-5(50)를 사용하였으며, 반응은 Table 1의 표준반응 조건하에서 실시하였다. 에탄올에 물의 첨가 효과는 실제로 바이오메스 유래 에탄올이 주로 사탕수수 등의 발효에 의해 얻어질 때 과량의 물이 포함된 상태이기 때문에 이에 관한 실험은 매우 의미가 있다. 즉, 에탄올에 포함된 물을 분리정제 과정에서 제거할 때 과량의 에너지 비용이 소요되게 되며, 특히, 99% 이상으로 순도를 높이기 위해서는 이러한 물을 멤브레인 공정 등을 사용하여 제거해야 되는데, 이때 에너지 비용이 급격하게 상승하여 에탄올을 반응 원료 사용 시 가격적인 면에서 크게 문제가 된다. 이러한 관점에서 에탄올에 적절한 물이 포함된 상태에서 실험을 실시하였는데, 물의 양은 에탄올 무게를 기준으로 20%까지 변화시켰다. 실험 결과, 반응기 초기단계인 10시간까지는 방향족화합물의 선택도가 물의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향이었으나, 20시간 이후에는 거의 유사한 경향을 나타내었다. 또한 전체적으로 반응시간이 경과함에 따라 방향족화합

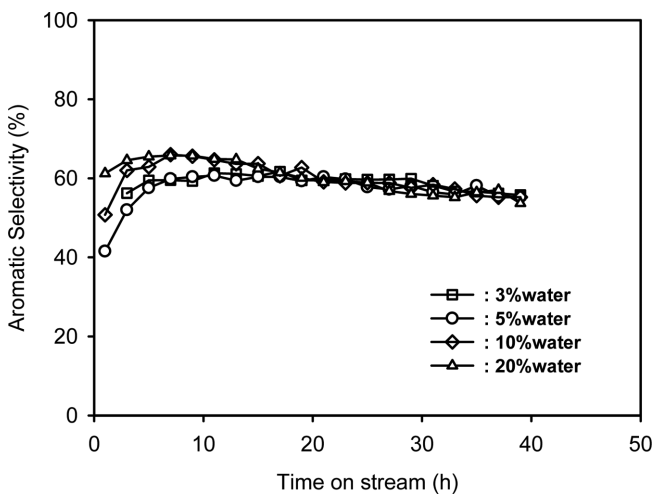


Fig. 7. Effect of water content in the feed on the selectivity of aromatic hydrocarbons over Zn-La/ZSM-5(50) catalyst (reaction conditions: 1 bar, 437 °C, WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>).

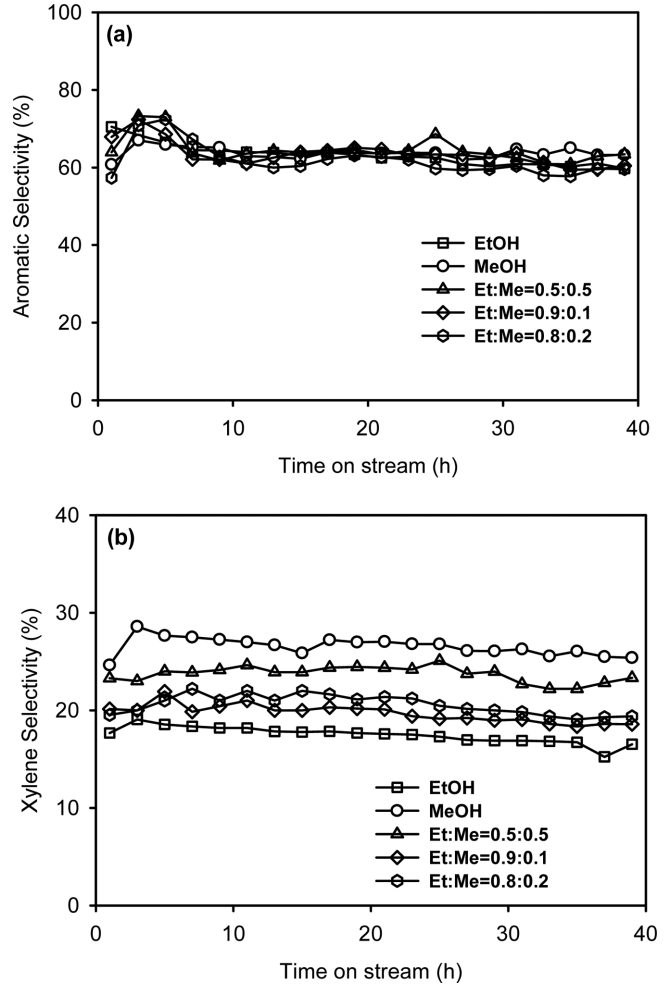


Fig. 8. Effect of methanol content in the feed on the selectivities of aromatic hydrocarbons (a) and xylene mixture (b) over Zn-La/HZSM-5(50) catalyst (reaction conditions: 1 bar, 437 °C, WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>).

물의 선택도는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 본 연구와 동일한 촉매를 사용하고 메탄올을 반응물로 실험한 결과를 살펴보면 [2], 방향족화합물의 선택도가 물 양이 증가함에 따라 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에 본 연구의 에탄올을 반응물로 사용한 경우에는 물을 20%(무게비)까지 첨가해도 방향족화합물의 선택도에는 크게 영향을 미치지 않는 결과를 나타내었다. 이러한 이유로는 물이 갖는 강력한 극성의 성질에 기인하는데, 알코올의 종류에 따라 물과의 혼합 시 극성의 정도가 달라져 촉매로 사용한 제올라이트의 표면에서 흡착능력이 달라지기 때문으로 추정된다.

Fig. 8에는 반응물로 기존의 에탄올, 메탄올 및 에탄올과 메탄올을 적절히 혼합한 반응원료를 사용하여 반응을 실시한 결과를 나타내었다. 기존 에탄올을 반응원료로 사용한 실험결과와 비교하기 위해 메탄올 및 에탄올을 단독으로 사용하는 경우와 에탄올에 메탄올의 적당량 혼합한 경우인 에탄올/메탄올 = 0, 0.5, 0.8, 0.9, 1.0(무게비)을 사용하였다. 반응결과, 방향족화합물의 선택도는 이러한 반응물의 변화에 크게 영향을 받지 않았으나, 방향족화합물의 한 종류인 자일렌 혼합물의 선택도는 이러한 혼합에 의해 크게 영향을 받았다. 여기서 자일렌 혼합물은 올소-자일렌, 메타-자일렌, 파라-자일렌의 이성질체로 존재하기 때문에 본 연구에서는 생성물의 GC 분석 시

**Table 5. Hydrocarbon product distribution in ethanol-to-aromatics on various catalysts with different metals (reaction condition: 30 h, 1 bar, 437 °C, WHSV=0.8 h<sup>-1</sup>)**

HZSM-5 (50)	Carbon selectivity (%)												S <sub>ARO</sub> (%)
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	Toluene (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	EB	Xylene mixtures	Cumene (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> )	C <sub>9+</sub>	
No metal	0.0	8.0	24.3	16.9	12.1	3.8	2.7	11.1	2.2	13.3	2.7	3.5	34.9
0.8% Zn	13.0	12.7	10.5	4.9	4.2	2.2	3.1	16.4	3.9	22.3	3.7	8.7	52.5
0.6% La	8.9	15.7	16.4	7.9	5.5	7.0	1.9	9.0	2.8	16.4	3.1	5.5	38.6
0.8% Ga	0.0	15.3	21.9	13.0	14.2	2.4	3.2	2.2	10.1	11.6	0.0	7.2	33.2
0.8% Cu	0.0	9.1	21.4	14.4	9.0	4.9	4.2	14.2	2.1	14.2	3.6	3.1	41.2
0.8% Zn-0.6% La	0.7	7.4	13.9	8.7	5.1	3.2	6.7	23.9	3.0	19.9	4.4	5.3	61.0

EB: ethylbenzene, Xylene mixtures: sum of o-, m-, and p-xylene

이를 각각 분리하지 않고 전체적인 양을 자일렌 혼합물로 표현하여 나타내었다. 즉, 자일렌 혼합물의 선택도는 메탄올 > 에탄올/메탄올 = 0.5 > 에탄올/메탄올 = 0.8 > 에탄올/메탄올 = 0.9 > 에탄올 순으로 낮아지는 경향을 나타내었다. Table 6에 제시한 일정한 반응시간(30 h)에서 탄화수소의 생성물 분포 결과를 살펴보면, 반응물로 메탄올을 사용한 경우가 반응물로 에탄올을 사용한 경우에 비해 약간 낮은 방향족화합물의 선택도를 나타내었으나, 자일렌의 생성물의 선택도면에서는 10% 이상 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유로는 생성된 톨루엔이 반응물인 메탄올과 추가로 메틸화 반응이 일어나 자일렌의 선택도를 증대시키는 작용을 하기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

고정층 반응기를 사용하여 상압에서 에탄올로부터 방향족 화합물의 제조에 관한 금속성분 및 ZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub> 비에 관한 영향을 고찰하였다. 반응결과, 에탄올은 탄화수소로 100% 전환되었으며, 금속성분을 함침한 ZSM-5를 사용하여 방향족화합물의 영향은 Zn-La > Zn > La > Cu > Ga 순으로 감소되는 경향을 나타내었다. 또한 ZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub> 비는 50, 80의 적절한 영역에서 방향족화합물의 선택도가 증가하였다. 또한 반응물인 에탄올에 물을 첨가하는 경우에는 20%까지 첨가해도 방향족화합물의 선택도에는 크게 영향이 없었으며, 메탄올을 첨가한 경우에는 생성된 톨루엔과 메틸화반응이 추가로 일어나 자일렌 혼합물의 선택도를 증대시켰다. 최적 촉매와 반응조건인 Zn-La/ZSM-5(50) 촉매를 사용하여 반응압력 1 bar, 반응온도 437, WHSV = 0.8 h<sup>-1</sup>에서 방향족화합물의 선택도는 초기 72%에서 반응시간 30시간 이후에 56%로 서서히 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 감 사

이 연구는 한국화학연구원의 주요사업과 지식경제부 지원의 산업융합원천기술개발사업 과제에 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### References

1. V. F. Tret'yakova, Yu. I. Makarfi, K. V. Tret'yakov, N. A. Frantsuzova, and R. M. Talyshinskii, "The Catalytic Conversion of Bioethanol to Hydrocarbon Fuel: A Review and Study," *Catalysis in Industry*, **2**, 402-420(2010).

2. N. I. Youming, S. U. N. Aiming, W. U. Xiaoling, H. U. Jianglin, L. I. Tao, and L. I. Guangxing, "Aromatization of Methanol over La/Zn/HZSM-5 Catalysts," *Chin. J. Chem. Eng.*, **19**(3), 439-445 (2011).

3. Y. I. Makarfi, M. S. Yakimova, A. S. Lermontov, V. I. Erofeev, L. M. Koval, and V. F. Tretiyakov, "Conversion of Bioethanol over Zeolites," *Chem. Eng. J.*, **154**, 396-400(2009).

4. A. Szechenyi, R. Barthos, and F. Solymosi, "Aromatization of Ethanol on Mo<sub>2</sub>C/ZSM Catalysts," *Catal. Lett.*, **110**, 1-2(2006).

5. Y. Ni, W. Peng, A. Sun, W. Mo, J. Hu, T. Li, and G. Li, "High Selective and Stable Performance of Catalytic Aromatization of Alcohols and Ethers over La/Zn/HZSM-5 Catalysts," *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 503-505(2010).

6. A. P. Farkas and F. Solymosi, "Adsorption and Reactions of Ethanol on Mo<sub>2</sub>C/Mo(100)," *Surf. Sci.*, **601**, 193-200(2007).

7. M. Conte, J. A. Lopez-Sanchez, Q. He, D. J. Morgan, Y. Ryabankov, J. K. Bartley, A. F. Carley, S. H. Taylor, C. J. Kiely, K. Khalid, and G. J. Hutchings, "Modified Zeolite ZSM-5 for the Methanol to Aromatics Reaction," *Catalysis Science & Technology*, **2**, 105-112(2012).

8. M. N. Akhtara, N. Al-Yassira, S. Al-Khattafa, and Jiri Cejka, "Aromatization of Alkanes over Pt Promoted Conventional and Mesoporous Gallosilicates of MEL Zeolite," *Catal. Today*, **179**, 61-72(2012).

9. H. Liu, S. Yang, J. Hu, F. Shang, Z. Li, C. Xu, J. Guan, and Q. Kan, "A Comparison Study of Mesoporous Mo/H-ZSM-5 and Conventional Mo/H-ZSM-5 Catalysts in Methane Non-oxidative Aromatization," *Fuel Process. Technol.*, **6**, 195-202(2012).

10. M. Inaba, K. Murata, M. Saito, and I. Takahara, "Ethanol Conversion to Aromatic Hydrocarbons over Several Zeolite Catalysts," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **88**, 135142(2006).

11. T. Q. Hoang, X. Zhu, T. Danuthai, L. L. Lobban, D. E. Resasco, and R. G. Mallinson, "Conversion of Glycerol to Alkyl-aromatics over Zeolites," *Energy Fuels*, **24**, 3804-3809(2010).

12. M. Ghiaci, A. Abbaspur, M. Arshadi, and B. Aghabarari, "Internal versus External Surface Active Sites in ZSM-5 Zeolite Part 2: Toluene Alkylation with Methanol and 2-Propanol Catalyzed by Modified and Unmodified H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZSM-5," *Appl. Catal. A: Gen.*, **316**, 32-36(2007).

13. G. Seo and B. G. Min, "Mechanism of Methanol Conversion over Zeolite and Molecular Sieve Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **44**, 329-339(2006).

14. A. Kecskemeti, R. Barthos, and F. Solymosi, "Aromatization of Dimethyl and Diethyl Ethers on Mo<sub>2</sub>C-Promoted ZSM-5 Cata-

- lysts," *J. Catal.*, **258**, 111-120(2008).
15. R. Barthos, A. Szechenyi, and F. Solymosi, "Decomposition and Aromatization of Ethanol on ZSM-Based Catalysts," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21816-21825(2006).
  16. Y. Ni, A. Sun, X. Wu, G. Hai, J. Hu, T. Li, and G. Li, "The Preparation of Nano-sized H[Zn, Al]ZSM-5 Zeolite and Its Application in the Aromatization of Methanol," *Microporous Mesoporous Mater.*, **143**, 435-442(2011).
  17. Y. Yang, C. Sun, J. Du, Y. Yue, W. Hua, C. Zhang, W. Shen, and H. Xu, "The Synthesis of Endurable B-Al-ZSM-5 Catalysts with Tunable Acidity for Methanol to Propylene Reaction," *Catal. Commun.*, **24**, 44-47(2012).
  18. L. Zhang, H. Liu, X. Li, S. Xie, Y. Wang, W. Xin, S. Liu, and L. Xu, "Differences between ZSM-5 and ZSM-11 Zeolite Catalysts in 1-Hexene Aromatization and Isomerization," *Fuel Process. Technol.*, **91**, 449-455(2010).
  19. L. L. Korobitsyna, L. M. Velichkina, A. V. Vosmerikov, V. I. Radomskaya, E. S. Astapova, N. V. Ryabova, and O. A. Agapytova, "Ultra-high-Silica ZSM-5 Zeolites: Synthesis and Properties," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **53**, 169-173(2008).
  20. G. G. Juttu and R. S. Smith, "Catalyst for Aromatization of Alkanes, Process of Making and Process of Using Thereof," *United States Patent 7,186,872 B2*(2007).
  21. C. Ding, X. Wang, X. Guo, and S. Zhang, "Characterization and Catalytic Alkylation of Hydrothermally Dealuminated Nanoscale ZSM-5 Zeolite Catalyst," *Catal. Commun.*, **9**, 487-493(2007).
  22. C. L. Williams, C.-C. Chang, P. Do, N. Nikbin, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, W. Fan, and P. J. Dauenhauer, "Cycloaddition of Biomass-Derived Furans for Catalytic Production of Renewable p-Xylene," *American Chemical Society*, **2**, 935-939 (2012).