

# CoAPSO-34 촉매상에서 DTO (Dimethyl Ether to Olefins) 반응에 미치는 Co/Al 및 Si/Al 몰 비의 영향

김효섭 · 이수경 · 최기환 · 이동희 · 박주식\* · 김영호<sup>†</sup>

충남대학교 정밀응용화학과, \*한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단  
(2014년 12월 8일 접수, 2015년 1월 7일 심사, 2015년 1월 23일 채택)

## Effects of Co/Al and Si/Al Molar Ratios on DTO (Dimethyl Ether to Olefins) Reaction over CoAPSO-34 Catalyst

Hyo-Sub Kim, Su-Gyung Lee, Ki-Hwan Choi, Dong-Hee Lee, Chu-Sik Park\*, and Young-Ho Kim<sup>†</sup>

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Hydrogen and fuel cell department, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received December 8, 2014; Revised January 7, 2015; Accepted January 23, 2015)

### 초 록

Co가 첨가된 SAPO-34 촉매(CoAPSO-34)상의 DTO 반응에서 촉매의 수명 향상에 미치는 Co/Al 및 Si/Al 몰 비의 영향을 연구했다. 제조된 CoAPSO-34 촉매들의 특성은 XRD, SEM, <sup>29</sup>Si MAS NMR 및 NH<sub>3</sub>-TPD 기법에 의해 확인했다. 먼저 Co/Al 몰 비를 변화시키며 제조한 CoAPSO-34 촉매들의 수명은 SAPO-34와 비교하여 향상된 것으로 나타났으며, 가장 높은 수명을 갖는 촉매의 Co/Al 몰 비는 0.0025로 나타났다. Co/Al 몰 비를 0.0025로 고정하고 Si/Al 몰 비를 0.05에서 0.20으로 증가시키기에 따라 총 산점량은 0.432에서 1.111 mmol/g까지 증가하였다. 그러나 총 산점량이 너무 큰 촉매들은 등지 내 다환 방향족 화합물들의 급속한 축적으로 인한 기공 막힘으로 빠르게 비활성화되었다. 따라서 0.1의 적절한 Si/Al 몰 비를 갖는 CoAPSO-34 촉매가 수명이 가장 우수한 것으로 나타났으며, SAPO-34 촉매의 수명과 비교하여 약 87% 향상되었다.

### Abstract

Effects of Co/Al and Si/Al molar ratios of cobalt incorporated SAPO-34 catalysts (CoAPSO-34) on their catalytic lifetime were investigated in dimethyl to olefin (DTO) reaction. The property of CoAPSO-34 catalysts was characterized using XRD, SEM, <sup>29</sup>Si MAS NMR, and NH<sub>3</sub>-TPD techniques. First, the lifetime of CoAPSO-34 prepared by varying Co/Al molar ratios was improved than that of using the SAPO-34 catalyst, and the optimal Co/Al molar ratio was 0.0025. The total acid site amounts increased from 0.432 to 1.111 mmol/g with increasing Si/Al molar ratios from 0.05 to 0.20 while fixing a Co/Al molar ratio of 0.0025. However, the catalysts with too high acid site amounts were deactivated rapidly with blockages of the pores due to the fast accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the cage. Therefore, the CoAPSO-34 catalyst with a proper Si/Al molar ratio of 0.10 was the most superior in terms of the lifetime, which was improved by about 87% as compared with that of the SAPO-34 catalyst.

**Keywords:** Dimethyl ether, DTO reaction, SAPO-34, CoAPSO-34

## 1. 서 론

유가의 상승과 경질 올레핀 수요의 증가로 인해 비 석유 원료로부터 경질 올레핀을 제조하는 연구가 주목받고 있다. 원료물질로써 메

탄올을 사용하는 MTO (methanol to olefins) 공정과 DME (dimethyl ether)를 사용하는 DTO (dimethyl ether to olefins) 공정은 납사 크래킹을 통한 경질 올레핀의 제조 공정을 대체할 수 있다. MTO 및 DTO 공정에서 널리 쓰이는 촉매로써 알루미늄노실리케이트 기반의 SAPO-34 촉매가 있다. SAPO-34 촉매는 0.38 nm의 기공 입구와 8-membered ring 그리고 10개의 산소가 1.0 × 0.7 nm의 등지(cage)를 갖는 3차원적인 카바자이트(chabazite) 구조의 물질이다[1,2]. MTO 또는 DTO 반응에서 이러한 구조는 DME, 경질 올레핀 또는 n-hydrocarbon 등의 물질들은 통과시키는 반면, 방향족 화합물 또는 iso-paraffin 등의 물질들은 통과시킬 수 없게 한다. 또한 SAPO-34 촉매는 작은 크기의 기공뿐만

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chungnam National University, Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
Tel: +82-42-821-5898 e-mail: yh\_kim@cnu.ac.kr

Table 1. Nomenclature for the CoAPSO-34 Catalysts

Catalyst	Co/Al molar ratio	Si/Al molar ratio
(Co25)CoAPSO-34	0.0025	0.15
(Co35)CoAPSO-34	0.0035	0.15
(Co45)CoAPSO-34	0.0045	0.15
(Si05)CoAPSO-34	0.0025	0.05
(Si10)CoAPSO-34	0.0025	0.10
(Si20)CoAPSO-34	0.0025	0.20

아니라 적절한 산의 세기와 높은 수열 안정성을 갖는다. 그러나 SAPO-34 촉매의 경우 결정 표면 주위에서 코크 침적으로 인한 촉매의 빠른 비활성화가 진행되는 단점이 있다. 따라서 촉매의 비활성화를 지연시키기 위한 다양한 연구가 진행되었다[3-8].

금속이 첨가된 SAPO-34 촉매인 MeAPSO-34 촉매는 산점의 변화로 인해 향상된 촉매 활성을 기대할 수 있다[9-13]. MeAPSO-34 촉매에서 첨가된 다양한 금속(Fe, Mg, Mn, Co, Ni 및 Cu)은 촉매의 골격에서  $Al^{3+}$ 과 치환된다. AIPO 분자체의 골격에서  $P^{5+}$ 를 위한  $Si^{4+}$ 의 치환과 비슷하게 SAPO 분자체 골격에서  $Al^{3+}$ 과 치환되는  $Me^{2+}$ 는 음으로 하전된 골격을 야기하고 결국 Brønsted 산점을 생성한다[14]. 이와 같은 산점의 변화가 SAPO-34 촉매와 MeAPSO-34 촉매의 성능 차이를 유도한다. 따라서 금속의 첨가와 함께 Si의 함량을 변화시켜 촉매의 산점을 조절할 수 있고, 적절한 양의 산점을 갖는 촉매를 제조함으로써 촉매 수명을 향상시킬 수 있다. MTO 공정을 위한 SAPO-34 촉매에 대해서 많은 연구가 보고된 반면, DTO 공정을 위한 SAPO-34 촉매 연구는 아직까지 부족한 실정이다. 이에 따라 본 연구실에서는 다양한 전이금속(Mn, Fe 및 Ni)을 첨가한 SAPO-34 촉매, 결합제로서  $ZrO_2$ 를 이용한 SAPO-34 촉매 그리고 2차 주형물질로서 탄소 나노튜브(CNT)를 이용하여 제조된 SAPO-34 촉매상에서 DTO 반응을 수행하였다[15-17]. Mn, Fe 및 Ni를 첨가한 SAPO-34 촉매를 이용한 DTO 반응에서 전이 금속의 첨가로 인해 촉매의 수명이 향상되었으며, 제조된 촉매들 중 Ni이 첨가된 SAPO-34 촉매가 가장 높은 수명을 나타냈다[15]. SAPO-34/ $ZrO_2$  복합 촉매는 경질 올레핀 생성에 대해 높은 선택도와 향상된 촉매 수명을 나타냈으며, 이 과정에서 촉매 내 결합체가 차지하는 공간이 반응물의 물질 전달 경로를 추가적으로 제공하는 것으로 고려되었다[16]. 또한 촉매 합성 과정에서 1.5의 Carbon/ $Al_2O_3$  몰 비가 되도록 CNT를 첨가하여 제조된 SAPO-34 촉매가 높은 수명과 우수한 경질 올레핀 선택도를 나타내었다[17].

본 연구에서는 DTO 반응에서 SAPO-34 촉매의 수명을 향상시키기 위한 목적으로 SAPO-34 촉매 내 Co를 첨가하였으며, Co/Al 및 Si/Al 몰 비를 변화시키며 Co가 첨가된 SAPO-34를 제조하였다. 제조된 촉매의 특성은 SEM과 XRD를 이용하여 분석하였다. Co 및 Si의 첨가량에 따른 촉매의 골격 변화를 확인하기 위하여  $^{29}Si$  MAS NMR를 이용하여 분석하였고, 촉매의 산점은 암모니아 승온 탈착( $NH_3$ -temperature programmed desorption,  $NH_3$ -TPD)을 통해 확인하였다. DTO 반응을 수행함으로써 제조된 촉매의 활성과 수명에 미치는 영향을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. SAPO-34 및 CoAPSO-34 촉매 합성

SAPO-34와 CoAPSO-34 촉매들은 이전 논문에 보고된 방법을 바탕으로 합성하였다[18]. CoAPSO-34 촉매의 합성을 위한 몰 조성은 n

Co (n = 0.005~0.009) : 1.0  $Al_2O_3$  : 1.0  $P_2O_5$  : 0.3  $SiO_2$  : 1.0 TEAOH : 1.0 DEA : 52  $H_2O$ 가 되도록 결정하였다. Si/Al 몰 비가 변화된 CoAPSO-34 촉매의 경우, Co/Al 몰 비는 0.0025로 고정시키고 Si/Al 몰 비를 0.05에서 0.20까지 변화시키며 제조했다. Co가 첨가되지 않은 SAPO-34 촉매는 1.0  $Al_2O_3$  : 1.0  $P_2O_5$  : 0.3  $SiO_2$  : 1.0 TEAOH : 1.0 DEA : 52  $H_2O$ 의 몰 조성으로 제조했다. Co/Al 및 Si/Al 몰 비가 변화된 CoAPSO-34 촉매들의 명칭을 Table 1에 나타내었다. SAPO-34 촉매의 실리카, 알루미늄 및 인을 위한 출발 물질로서 각각 LUDOX AS-40 (Sigma-Aldrich, 40%), 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminium iso-propoxide, Junsei, 99%) 및 인산(Samchun chemicals, 85%)을 사용했으며, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(tetraethylammonium hydroxide, TEAOH, Samchun chemicals, 25%)와 디에틸아민(diethylamine, DEA, Junsei, 99%)을 주형물질로서 사용했다. 그리고 Co 첨가를 위한 전구체로서 코발트 나이트레이트(cobalt (II) nitrate, Junsei, 97%)를 사용했다.

DEA와 물을 알루미늄 이소프로폭사이드에 공급한 후 인산을 적하시키며 2 h 동안 교반하였다. LUDOX AS-40과 TEAOH의 혼합 용액을 상기 혼합 용액에 첨가한 후 1 h 동안 교반하여 겔 혼합물을 얻었다. CoAPSO-34 촉매의 경우, 상기 겔 혼합물에 Co 금속 전구체를 넣고 1 h 동안 교반하였다. 이후 얻어진 최종 겔 혼합물을 가압용기에 옮긴 후 200 °C에서 72 h 동안 가열하였다. 얻어진 물질을 여과, 세척 및 100 °C에서 건조시키고 600 °C에서 6 h 동안 소성시킴으로써 최종 촉매를 얻었다.

### 2.2. 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 결정화도와 성분은 Cu K $\alpha$  복사에너지를 사용하는 X-ray diffraction(XRD, Rigaku D/max III-B)를 이용해 확인하였다. 이때 40 kV 및 30 mA의 전압 및 전류 조건하  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 의 범위에서 XRD 분석을 수행했다. 촉매의 형상과 크기는 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi, S-4800)으로 관찰했다. 촉매의 산점은  $NH_3$ -TPD ( $NH_3$ -temperature programmed desorption) 방법을 이용하여 분석하였다. 먼저 촉매 0.2 g을 충전한 다음 30 mL/min 유속의 He 기체로 600 °C에서 2 h 동안 전처리를 수행하였다. 촉매 층의 온도를 100 °C로 냉각한 후, 이 온도에서 1 h 동안  $NH_3$ 를 흡착시킨 다음 He 기체를 흘려주며 더 이상  $NH_3$ 가 검출되지 않을 때까지 물리 흡착된  $NH_3$ 의 탈착 과정을 진행하였다. 그 다음 10 °C/min의 승온 속도로 100 °C에서 700 °C까지 온도를 증가시키며 탈착되는  $NH_3$ 의 양을 열전도도검출기(thermal conductivity detector, TCD)를 이용하여 분석하였다. 한편, 제조된 촉매의 화학적 환경을 확인하기 위해  $^{29}Si$  MAS NMR spectrum을 Varian 500과 Bruker solid-state NMR spectrometer를 이용하여 분석하였으며, 이때 주파수는 78.488 MHz였다.

### 2.3. DTO 반응

DTO 반응은 대기압 하에서 고정 층 반응기를 이용하여 수행하였다. 0.2 g의 촉매는 외경이 1.1 cm인 석영 반응기의 중앙에 충전하였으며, 반응을 수행하기 전  $N_2$  분위기 하에서 400 °C에서 1 h 동안 전처리하였다. 전처리 후 DME와  $N_2$ 를 질량 유량 조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 1 : 3의 부피 비로 일정하게 공급하였다. 이때 공간 속도(weight hourly space velocity, WHSV)는 3.54  $h^{-1}$ 을 유지하였다. 생성물 내 포화 탄화수소와 물을 제거하기 위해 반응기의 후단에 4 °C의 포집기를 설치하였다. DTO 반응의 생성물들은 모세관

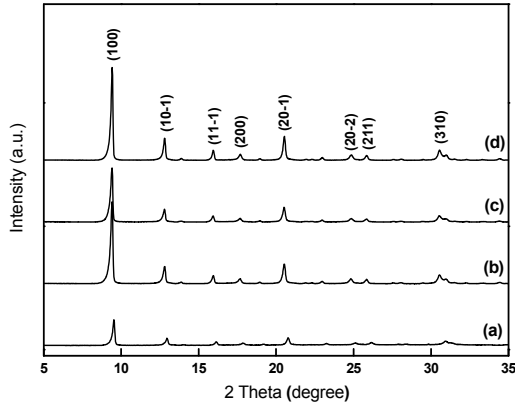


Figure 1. XRD patterns of the SAPO-34 and CoAPSO-34 catalysts : (a) SAPO-34, (b) (Co25)CoAPSO-34, (c) (Co35)CoAPSO-34 and (d) (Co45)CoAPSO-34.

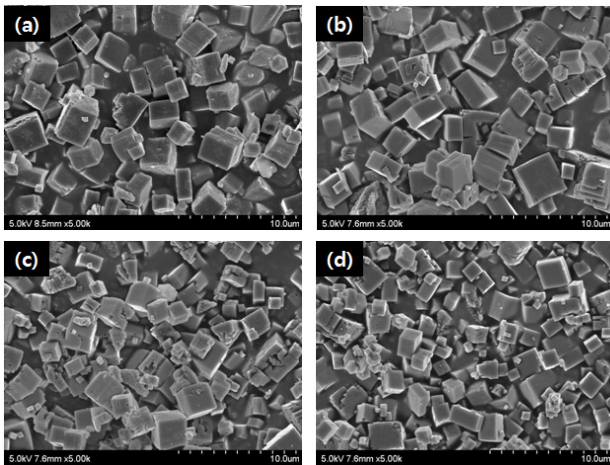


Figure 2. SEM images of the SAPO-34 and CoSAPO-34 catalysts : (a) SAPO-34, (b) (Co25)CoAPSO-34, (c) (Co35)CoAPSO-34 and (d) (Co45)CoAPSO-34.

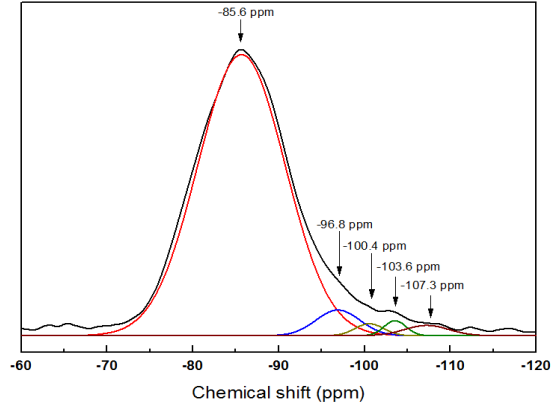
컬럼(HP-plot Q, L 30 m × ID 0.320 mm)과 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)가 장착된 on-line GC (gas chromatograph, HP 5890 plus)를 이용하여 분석되었다.

### 3. 결과 및 고찰

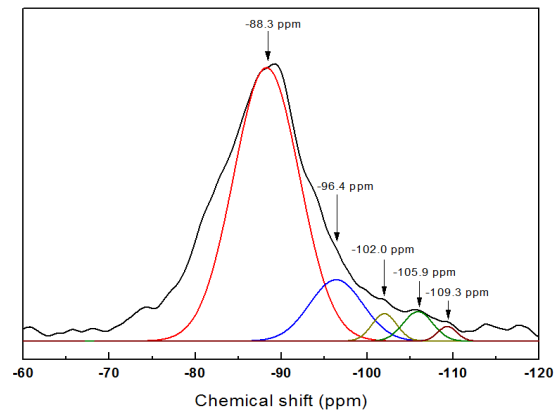
#### 3.1. CoAPSO-34 촉매상에서 Co/Al 몰 비의 영향

##### 3.1.1. 특성 분석

다양한 Co/Al 몰 비를 갖는 CoAPSO-34 촉매들의 XRD 패턴을 Figure 1에 나타내었다. 모든 XRD 패턴들은 SAPO-34의 전형적인 구조인 카바자이트 구조에 해당된다. SAPO-34의 피크 위치와 강도는 이전에 보고된 XRD 결과들과 동일하였으며, 다른 피크들은 관찰되지 않았다[19,20]. 모든 CoAPSO-34 촉매들의 XRD 피크 세기는 SAPO-34 촉매보다 증가하였으며, 이는 Co의 첨가로 인해 촉매의 결정화도가 향상된 것을 의미한다. Figure 2는 SAPO-34 및 CoAPSO-34 촉매들의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 촉매들은 약 1~4 μm 범위의 크기를 나타냈으며, 육면체 형상이 관찰되었다. 그리고 Co/Al 몰 비가 증가함에 따라 CoAPSO-34 촉매들의 평균 크기가 약 1.9 μm에서 1.5 μm로 감소하는 경향을 나타내었다.



(a)



(b)

Figure 3.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of the catalysts: (a) SAPO-34 and (b) (Co25)CoAPSO-34.

Co/Al 몰 비 변화에 따른 촉매의 골격을 확인하기 위해 SAPO-34와 (Co25)CoAPSO-34 촉매에 대한  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 분석을 수행하였다 (Figure 3). SAPO-34 촉매의 경우, -85.6 ppm에서 관찰된 주 피크는 Si(4Al) 배위를 의미한다. 그 다음으로 나타난 피크들은 -96.8, -100.4, -103.6 및 -107.3 ppm에서 나타났으며, 각각 Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) 및 Si(0Al)의 배위를 의미한다[21,22]. (Co25)CoAPSO-34 촉매의 경우, -88.3, -96.4, -102.0, -105.9 및 -109.3 ppm에서 피크들이 관찰되었다. SAPO-34 촉매와 비교하여 (Co25)CoAPSO-34 촉매의 피크 위치는 약간 이동하였으며, 이는 Co 첨가에 의해 SAPO-34 촉매의 골격 구조 내에서 Si 환경이 변한 것이 원인으로 판단된다. (Co25)CoAPSO-34 촉매의 피크 세기는 SAPO-34 촉매보다 약간 증가하였으며, 이는 Co의 첨가로 인해 SAPO 구조체 내 Si island가 증가한 것을 의미한다.

촉매의 산점을 확인하기 위해 SAPO-34 및 CoAPSO-34 촉매를  $\text{NH}_3$ -TPD로 분석하였다(Table 2). 모든 촉매상에서 두 개의 대표적인 피크가 관찰되었고, 약 308~315 °C에서의 피크와 473~480 °C에서의 피크는 각각 촉매의 약산점과 강산점에 기인한 것이다. 모든 CoAPSO-34 촉매들의 산점의 총량은 SAPO-34 촉매보다 높았다. (Co25)CoAPSO-34 촉매의 산점의 경우, SAPO-34 촉매와 비교하여 약산점과 강산점의 양은 각각 0.025 및 0.011 mmol/g이 증가하였다. (Co35)CoAPSO-34 촉매의 약산점과 강산점의 양은 SAPO-34 촉매와 비교하여 각각 0.051 및 0.036 mmol/g이 증가하였다. (Co45)CoAPSO-34 촉매의 약산점의 양은 SAPO-34 촉매와 유사하였으며, 강산점의 양은 SAPO-34 촉매보다 약

Table 2. Acidity Measurement of the SAPO-34 and CoAPSO-34 Catalysts

Catalyst	Acidity : NH <sub>3</sub> desorption amounts (mmol/g)		
	Weak (308~315 °C)	Strong (473~480 °C)	Total amount
SAPO-34	0.362	0.466	0.829
(Co25)CoAPSO-34	0.387	0.478	0.865
(Co35)CoAPSO-34	0.413	0.502	0.915
(Co45)CoAPSO-34	0.359	0.514	0.872

Table 3. Product Selectivity over the SAPO-34 and CoAPSO-34 Catalysts

	SAPO-34		(Co25)CoAPSO-34		(Co35)CoAPSO-34		(Co45)CoAPSO-34		
	24	208	24	208	24	208	24	208	
Time on stream (min)	24	208	24	208	24	208	24	208	
Product selectivity (%)									
Methane	0.4	3.1	0.4	0.7	0.4	0.9	0.5	1.0	
Ethylene	29.6	46.0	28.7	36.5	28.7	36.8	29.9	37.9	
Ethane	0.7	0.0	0.8	0.4	0.9	0.4	0.9	0.5	
Propylene	39.4	30.2	37.6	42.9	36.9	41.9	35.8	41.5	
Propane	5.8	4.4	6.5	0.0	7.2	0.0	7.3	0.0	
Butenes	17.4	13.3	18.4	15.4	17.9	16.0	17.6	15.1	
Butanes	0.0	0.7	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	6.6	2.2	7.6	4.0	8.0	3.9	7.9	3.9	
C <sub>2</sub> <sup>=</sup> ~C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	86.4	89.5	84.6	94.8	83.5	94.7	83.3	94.5	
Saturated C <sub>1</sub> ~C <sub>4</sub>	6.9	8.3	7.7	1.2	8.5	1.4	8.8	1.7	

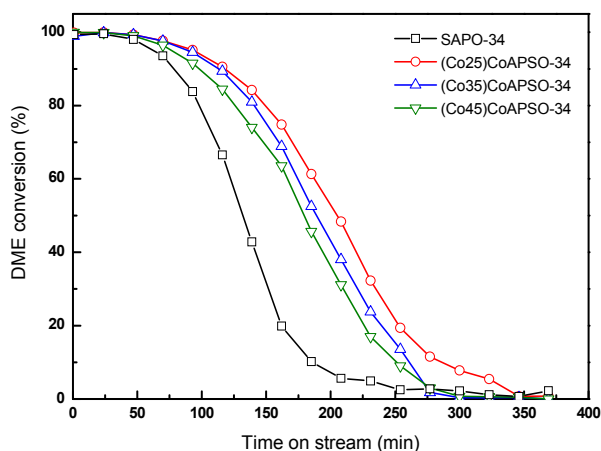


Figure 4. DME conversion over the SAPO-34 and CoAPSO-34 catalysts.

0.048 mmol/g이 증가하여 가장 많은 양의 강산점이 존재하였다.

### 3.1.2. DTO 반응에서의 촉매 활성

촉매들의 활성을 확인하기 위하여 SAPO-34 촉매와 CoAPSO-34 촉매를 이용하여 DTO 반응을 수행하였다. SAPO-34 및 CoAPSO-34 촉매상에서 경질 올레핀과 탄화수소의 선택도를 Table 3에 나타냈다. 모든 촉매상에서 반응 초기에 경질 올레핀의 선택도는 약 84.5%를 나타냈으며, 반응이 진행됨에 따라 점차적으로 증가하였다. CoAPSO-34 촉매상에서 에틸렌과 프로필렌의 선택도는 증가했지만, 부텐의 선택

도는 감소하였다. 이러한 경향은 매우 작은 등지의 공간 제약에 기인한다. 이 등지에서 반응 중간체에 붙어 있는 에틸 그룹(ethyl-group) 또는 프로필 그룹(propyl-group)은 생성과 동시에 빠르게 제거된다 [23]. 한편, CoAPSO-34 촉매상에서 포화 탄화수소의 선택도 및 C<sub>5</sub><sup>+</sup> 이상의 탄화수소들에 대한 선택도는 모든 촉매상에서 반응이 진행됨에 따라 감소하였다.

반응 시간에 따른 DME 전환율을 Figure 4에 나타냈다. DME 전환율은 반응 초기에 모든 촉매상에서 100%를 나타냈으며, 반응이 진행됨에 따라 점차적으로 감소하였다. 이는 DTO 반응의 전형적인 경향으로서 촉매의 기공 내 코크 침적에 의한 것이다[5]. DTO 반응에서 반응물들은 촉매의 기공 안으로 공급되고 메틸벤젠과 같은 반응 중간체로 전환된다. 반응 중간체 중 헥사메틸벤젠과 같은 물질은 DTO 반응을 돕는다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 헥사메틸벤젠은 더 안정한 나프탈렌으로 골격 이성질화 되고 DME는 더 이상 전환되지 않는다. 반응이 더 진행되면 이러한 다환 방향족 화합물들이 촉매의 활성점을 덮기 때문에 촉매의 비활성화가 일어난다. CoAPSO-34 촉매들의 Co/Al 몰 비가 증가함에 따라 촉매의 비활성화가 빠르게 진행되었다. 본 연구에서는 촉매 수명을 DME 전환율이 90% 이상으로 유지되는 시간으로 정의하였다. (Co25)CoAPSO-34 촉매의 수명은 118 min으로 가장 높은 촉매 수명을 보였으며, (Co35)CoAPSO-34, (Co45)CoAPSO-34 및 SAPO-34 촉매의 수명은 각각 113, 98 및 79 min으로 나타났다. 이를 통해 0.0025에서 0.0045 범위의 Co/Al 몰 비를 갖는 CoAPSO-34 촉매는 SAPO-34 촉매와 비교하여 약 24~49%의 향상된 촉매 수명을 확인하였다. 이와 같은 결과는 등지 내 교환된 Co 이온이 반응 활성 중간체인 알킬 방향족 화합물의 추가적인 응축에 의한 다환 방향족 화합물들의 형성을 상대적으로 억제하였기 때문으로 사료된다.

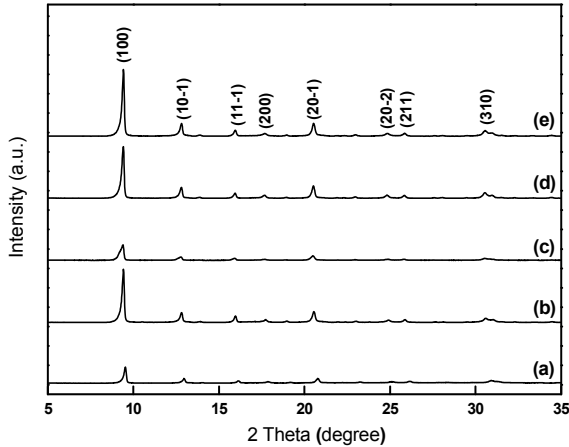


Figure 5. XRD patterns of the SAPO-34 and CoAPSO-34 catalysts : (a) SAPO-34, (b) (Si05)CoAPSO-34, (c) (Si10)CoAPSO-34, (d) (Co25)CoAPSO-34 and (e) (Si20)CoAPSO-34.

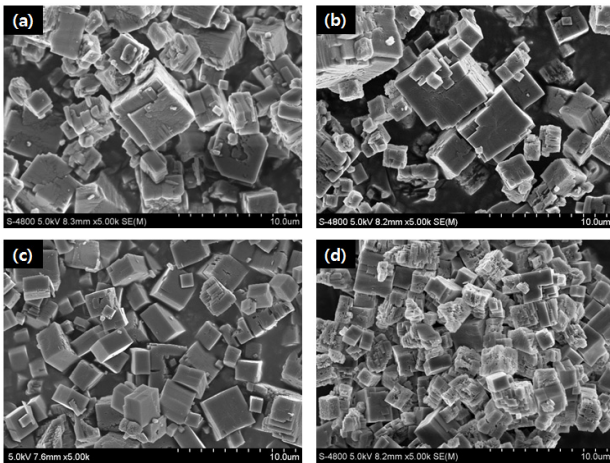


Figure 6. SEM images of the CoSAPO-34 catalysts : (a) (Si05)CoAPSO-34, (b) (Si10)CoAPSO-34, (c) (Co25)CoAPSO-34 and (d) (Si20)CoAPSO-34.

### 3.2. CoAPSO-34 촉매상에서 Si/Al 몰 비의 영향

#### 3.2.1. 특성 분석

Si 원자는 SAPO-34 분자체의 산점 형성을 위해 중요한 역할을 한다. 따라서, 산점 형성으로 인한 촉매의 성능을 향상시키기 위한 목적으로 Si/Al 몰 비를 변화시키며 CoAPSO-34 촉매를 제조하였다. CoAPSO-34 촉매 내 Co/Al 몰 비는 가장 높은 촉매 수명을 나타낸 조건인 0.0025로 고정되었고, Si/Al 몰 비는 0.05에서 0.20까지 변화되었다. Figure 5는 SAPO-34 촉매와 다양한 Si/Al 몰 비를 갖는 CoAPSO-34 촉매들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Si/Al 몰 비가 변하여도 CoAPSO-34 촉매들의 XRD 피크 위치는 SAPO-34 촉매와 동일하였으며, 이는 SAPO-34 결정이 잘 형성된 것을 의미한다. Si/Al 몰 비가 변화된 CoAPSO-34 촉매들의 SEM 분석 결과를 Figure 6에 나타내었다. 육면체 형태의 촉매들은 약 1~6 μm 범위의 크기를 가졌으며, 평균 크기는 Si/Al 몰 비가 증가함에 따라 약 2.8 μm에서 1.5 μm로 감소하는 경향을 나타내었다.

Figure 7은 Si/Al 몰 비 변화에 따른 촉매의 골격을 확인하기 위해 (Si10)CoAPSO-34 촉매에 대한  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 분석을 수행한 결과이

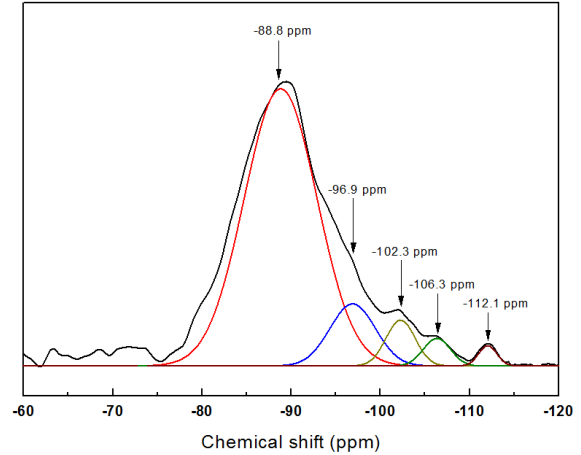


Figure 7.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of the (Si10)CoAPSO-34 catalyst.

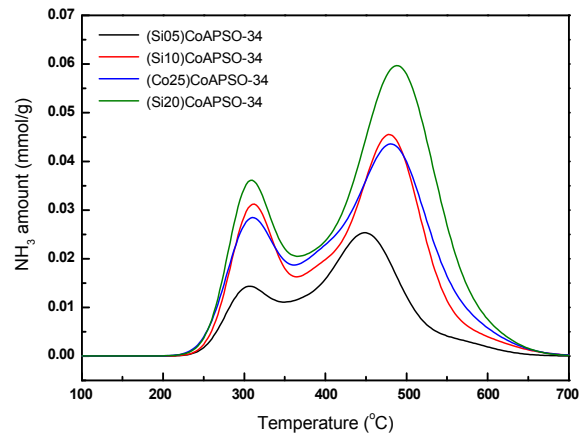


Figure 8. Temperature programmed desorption (TPD) of ammonia over the CoAPSO-34 catalysts.

다. (Si10)CoAPSO-34 촉매의  $^{29}\text{Si}$  NMR 피크는 SAPO-34 및 (Co25)CoAPSO-34 촉매의 결과와 마찬가지로 5개의 피크를 나타냈다. Si(4Al) 배위를 의미하는 주 피크가 -88.8 ppm에서 나타났으며, Si(3Al), Si(2Al), Si(1Al) 및 Si(0Al)의 배위를 의미하는 피크들은 각각 -96.9, -102.3, -106.3 및 -112.1 ppm에서 나타났다. 0.15의 Si/Al 몰 비로 제조된 (Co25)CoAPSO-34 촉매의  $^{29}\text{Si}$  NMR 결과(Figure 3)와 비교하였을 때, 피크의 위치와 세기는 유사한 것으로 확인되었다.

Si/Al 몰 비가 변화된 CoAPSO-34 촉매의 산점은  $\text{NH}_3$ -TPD를 통해 분석되었으며, 그 결과를 Figure 8과 Table 4에 나타내었다. 모든 CoAPSO-34 촉매들에서 약산점에 해당되는 피크(308~313 °C)와 강산점에 해당되는 피크(448~488 °C)가 관찰되었다. Si/Al 몰 비가 증가함에 따라 CoAPSO-34 촉매의 총 산점량은 증가하는 경향을 나타냈다. (Si05)CoAPSO-34, (Si10)CoAPSO-34, (Co25)CoAPSO-34 및 (Si20)CoAPSO-34의 총 산점량은 각각 0.432, 0.805, 0.865 및 1.111 mmol/g이다. Si/Al 몰 비가 증가함에 따라 총 산점량이 증가한 것은 CoAPSO-34 촉매 내 Si island가 증가한 것이 원인으로 판단된다 [2,24].

#### 3.2.2. DTO 반응에서의 촉매 활성

다양한 Si/Al 몰 비를 갖는 CoAPSO-34 촉매를 이용하여 DTO 반응을 수행하였으며, DME 전환율과 경질 올레핀의 선택도를 각각 Figures

Table 4. Acidity Measurement of the CoAPSO-34 Catalysts

Catalyst	Acidity : NH <sub>3</sub> desorption amounts (mmol/g)		
	Weak (308~313 °C)	Strong (448~488 °C)	Total amount
(Si05)CoAPSO-34	0.159	0.273	0.432
(Si10)CoAPSO-34	0.351	0.454	0.805
(Co25)CoAPSO-34	0.387	0.478	0.865
(Si20)CoAPSO-34	0.413	0.698	1.111

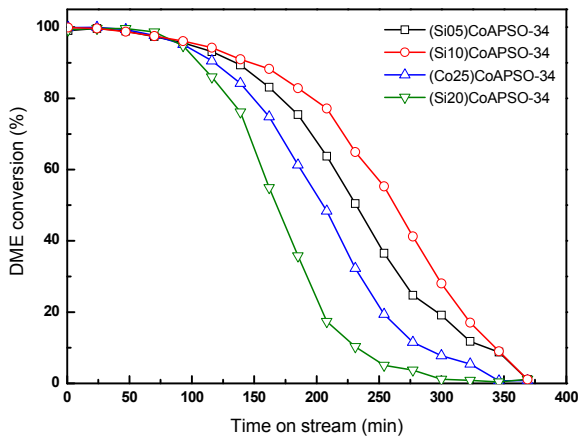


Figure 9. DME conversion over the CoAPSO-34 catalysts with different Si/Al molar ratio.

9, 10에 나타냈다. 반응 초기에 모든 촉매들의 DME 전환율은 약 100%로 나타났으며, 반응이 진행됨에 따라 DME 전환율은 CoAPSO-34 촉매의 비활성화에 의해 점차적으로 감소하였다(Figure 9). 또한 CoAPSO-34 촉매 내 Si/Al 몰 비가 0.15 이상으로 증가함에 따라 촉매의 비활성화 속도가 증가된 것을 확인하였다. (Si10)CoAPSO-34 촉매가 148 min으로 가장 높은 촉매 수명을 나타냈으며, (Si05)CoAPSO-34, (Co25)CoAPSO-34 및 (Si20)CoAPSO-34 촉매의 수명은 각각 135, 118 및 105 min이었다. 이 결과는 촉매들의 산점의 양 차이로 설명할 수 있다. 촉매의 강산점과 약산점은 반응에 미치는 영향이 다르다. 강산점은 촉매의 산 세기를 증가시켜 반응을 촉진시키지만 많은 양의 강산점은 빠른 코크 침적을 유발할 수 있다. 반면 약산점은 온화한 반응 조건을 유도하여 코크 침적을 지연시킨다. 따라서 강산점과 약산점의 양에 따라 DTO 반응에서 촉매의 활성이 변하게 된다. (Si10)CoAPSO-34 촉매의 경우, (Co25)CoAPSO-34 촉매와 비교하여 강산점 및 약산점의 양이 각각 약 0.036 및 0.023 mmol/g 감소함으로 인해 상대적으로 온화한 반응 조건을 유도하여 촉매의 수명이 향상된 것으로 판단된다. 한편, (Si05)CoAPSO-34 촉매는 매우 적은 양의 산점으로 인해 촉매 수명의 향상 효과가 감소한 것으로 사료된다. (Si20)CoAPSO-34 촉매의 경우, 과량의 강산점으로 인해 코크 침적이 빠르게 진행되어 촉매의 비활성화가 급격히 일어난 것으로 판단된다. 총 산점량이 증가함에 따라 촉매의 수명이 감소하는 경향은 MTO 반응에서 MOR 제올라이트 내 Si/Al 몰 비를 변화시키며 산점 밀도의 영향을 관찰한 결과와 매우 유사하였다. 즉, 높은 산점 밀도를 갖는 제올라이트의 경우, 상대적으로 다환 방향족 화합물들의 급격한 축적이 진행되고 이로 인해 기공 막힘과 함께 빠른 비활성화가 일어나는 것으로 보고하고 있다[25].

한편, Figure 10에 의하면 경질 올레핀의 선택도가 일정하게 유지되는 100 min부터 200 min까지의 시간 범위에서 모든 촉매에 대한 경질

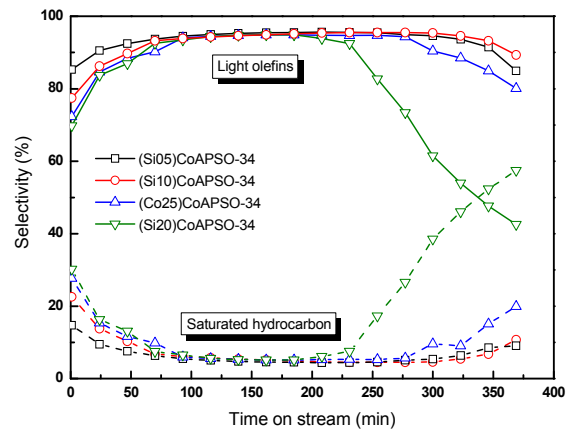


Figure 10. Selectivity for light olefins and saturated hydrocarbons over the CoAPSO-34 catalysts with different Si/Al molar ratio.

올레핀의 선택도는 92.5~95.6%로 매우 높은 값을 나타내었으며, 상대적으로 포화 탄화수소의 선택도는 4.3~7.5%로 매우 낮은 값을 나타내었다. 대부분의 촉매들에서 촉매 비활성화로 인해 전환율이 약 10% 이하로 감소하는 시점에서 경질 올레핀 선택도는 감소하고 포화 탄화수소 선택도는 증가하는 것으로 나타났으며, 그 변화량 정도는 총 산점량이 매우 높은 촉매일수록 큰 것으로 관찰되었다. 이 결과는 다환 방향족 화합물의 생성으로 인한 촉매의 비활성화 과정이 강산점과 총 산점의 양이 매우 큰 촉매들에서 더 빨리 진행되며, 이 과정에서 생성된 수소와 경질 올레핀들과의 반응에 의해 포화 탄화수소의 생성이 상대적으로 증가했기 때문인 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구는 DTO 반응에서 SAPO-34 촉매의 수명을 향상시키기 위한 목적으로 Co를 첨가하였으며, 다양한 Co/Al 및 Si/Al 몰 비를 갖는 CoAPSO-34 촉매를 이용하여 DTO 반응을 수행하였다. 제조된 CoAPSO-34 촉매가 SAPO-34 촉매의 결정 구조로 잘 형성된 것을 SEM 분석을 통해 확인하였으며, Si/Al 및 Co/Al 몰 비가 증가함에 따라 입자의 평균 크기는 감소하는 경향을 나타냈다. Co 첨가에 의해 SAPO-34 촉매의 골격 구조 내 Si 환경과 총 산점량이 변하는 것을 확인하였다. Si/Al 몰 비를 0.15로 고정하고 Co/Al 몰 비를 변화시키며 제조한 CoAPSO-34 촉매들의 수명은 SAPO-34 촉매와 비교하여 약 24~49% 향상되었으며, Co/Al 몰 비가 증가함에 따라 촉매의 수명은 다소 감소하는 것으로 나타났다. 0.0025의 Co/Al 몰 비를 갖는 CoAPSO-34 촉매의 경우, Si/Al 몰 비가 증가함에 따라 총 산점량이 증가하였으며, 이는 Si island의 증가에 의한 것으로 판단하였다. 적절한 양의 산점(약 0.8 mmol/g)을 갖는 (Si10)CoAPSO-34 촉매는 DTO

반응에서 상대적으로 온화한 반응 조건을 유도함으로써 수명이 148 min으로 가장 높았으며, 이는 SAPO-34 촉매의 수명과 비교하여 약 87% 향상된 것으로 나타났다.

## 감 사

이 연구는 2014년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

## References

1. B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092-6093 (1984).
2. G. Sastre, D. W. Lewis, and C. R. A. Catlow, Modeling of silicon substitution in SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5249-5262 (1997).
3. M. J. van Niekerk, J. C. Q. Fletcher, and C. T. O'Connor, Effect of catalyst modification on the conversion of methanol to light olefins over SAPO-34, *Appl. Catal. Gen.*, **138**, 135-145 (1996).
4. X. Wu and R. G. Anthony, Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34, *Appl. Catal. Gen.*, **218**, 241-250 (2001).
5. G. Seo and B. G. Min, Mechanism of methanol conversion over zeolite and molecular sieve catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 329-339 (2006).
6. K. Y. Lee, H. J. Chae, S. Y. Jeong, and G. Seo, Effect of crystal size of SAPO-34 catalysts on their induction period and deactivation in methanol-to-olefin reactions, *Appl. Catal. Gen.*, **369**, 60-66 (2009).
7. P. Wang, A. Lv, J. Hu, J. Xu, and G. Lu, The synthesis of SAPO-34 with mixed template and its catalytic performance for methanol to olefins reaction, *Microp. Mesop. Mater.*, **152**, 178-184 (2012).
8. M. Kim, H. J. Chae, T. W. Kim, K. E. Jeong, C. U. Kim, and S. Y. Jeong, Attrition resistance and catalytic performance of spray-dried SAPO-34 catalyst for MTO process: Effect of catalyst phase and acidic solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 621-627 (2011).
9. B. M. Weckhuysen, R. R. Rao, J. A. Martens, and R. A. Schoonheydt, Transition Metal Ions in Microporous Crystalline Aluminophosphates: Isomorphous Substitution, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 565-577 (1999).
10. M. Kang, Synthesis and catalytic performance on methanol conversion of NiAPSO-34 crystals (II): catalytic performance under various reaction conditions, *J. Mol. Catal. Chem.*, **150**, 205-212 (1999).
11. M. Karthik, A. Vinu, A. K. Tripathi, N. M. Gupta, M. Palanichamy, and V. Murugesan, Synthesis, characterization and catalytic performance of Mg and Co substituted mesoporous aluminophosphates, *Microp. Mesop. Mater.*, **70**, 15-25 (2004).
12. Y. Wei, Y. He, D. Zhang, L. Xu, S. Meng, Z. Liu, and B. L. Su, Study of Mn incorporation into SAPO framework: Synthesis, characterization and catalysis in chloromethane conversion to light olefins, *Microp. Mesop. Mater.*, **90**, 188-197 (2006).
13. D. Zhang, Y. Wei, L. Xu, F. Chang, Z. Liu, S. Meng, B. L. Su, and Z. Liu, MgAPSO-34 molecular sieves with various Mg stoichiometries: Synthesis, characterization and catalytic behavior in the direct transformation of chloromethane into light olefins, *Microp. Mesop. Mater.*, **116**, 684-692 (2008).
14. Y. Wei, D. Zhang, L. Xu, F. Chang, Y. He, S. Meng, B. L. Su, and Z. Liu, Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorporated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins, *Catal. Today*, **131**, 262-269 (2008).
15. H. S. Kim, S. G. Lee, Y. H. Kim, D. H. Lee, J. B. Lee, and C. S. Park, Improvement of lifetime using transition metal-incorporated SAPO-34 catalysts in conversion of dimethyl ether to light olefins, *J. Nanomater.*, **2013**, 1-9 (2013).
16. S. G. Lee, H. S. Kim, Y. H. Kim, E. J. Kang, D. H. Lee, and C. S. Park, Dimethyl ether conversion to light olefins over the SAPO-34/ZrO<sub>2</sub> composite catalysts with high life time, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 61-67 (2014).
17. E. J. Kang, D. H. Lee, H. S. Kim, K. H. Choi, C. S. Park, and Y. H. Kim, Conversion of DME to light olefins over mesoporous SAPO-34 catalyst prepared by carbon nanotube template, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 34-40 (2014).
18. Y. H. Song, H. J. Chae, K. E. Jeong, C. U. Kim, C. H. Shin, and S. Y. Jeong, The effect of crystal size of SAPO-34 synthesized using various structure directing agents for MTO reaction, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 559-567 (2008).
19. S. Li, J. L. Falconer, and R. D. Noble, SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *J. Membr. Sci.*, **241**, 121-135 (2004).
20. M. A. Carreon, S. Li, J. L. Falconer, and R. D. Noble, SAPO-34 seeds and membranes prepared using multiple structure directing agents, *Adv. Mater.*, **20**, 729-732 (2008).
21. A. M. Prakash and S. Unnikrishnan, Synthesis of SAPO-34: high silicon incorporation in the presence of morpholine as template, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2291-2296 (1994).
22. S. Ashtekar, S. V. V. Chilukuri, and D. K. Chakrabarty, Small-pore molecular sieves SAPO-34 and SAPO-44 with chabazite structure: a study of silicon incorporation, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4878-4883 (1994).
23. J. F. Haw and D. M. Marcus, Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis, *Topics Catal.*, **34**, 41-48 (2005).
24. J. Tan, Z. Liu, X. Bao, X. Liu, X. Han, C. He, and R. Zhai, Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34, *Microp. Mesop. Mater.*, **53**, 97-108 (2002).
25. J. W. Park, S. J. Kim, M. Seo, S. Y. Kim, Y. Sugi, and G. Seo, Product selectivity and catalytic deactivation of MOR zeolites with different acid site densities in methanol-to-olefin (MTO) reactions, *Appl. Catal. Gen.*, **349**, 76-85 (2008).