

DTO 반응에서 촉매수명과 경질 올레핀 선택도에 미치는 SAPO-34의 산 처리 효과

최기환 · 이동희 · 김효섭 · 박주식* · 김영호[†]

충남대학교 정밀응용화학과, *한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단
(2015년 2월 11일 접수, 2015년 3월 5일 심사, 2015년 3월 10일 채택)

Effects of Acid Treatment of SAPO-34 on the Catalytic Lifetime and Light Olefin Selectivity during DTO Reaction

Ki-Hwan Choi, Dong-Hee Lee, Hyo-Sub Kim, Chu-Sik Park*, and Young-Ho Kim[†]

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 February 11, 2015; Revised March 5, 2015; Accepted March 10, 2015)

초 록

DTO (dimethyl ether to olefin) 반응에서 촉매 성능을 향상하기 위하여 염산에 의한 SAPO-34 시료의 산 처리 영향을 연구했다. 먼저 TEAOH (tetraethylammonium hydroxide)와 DEA (diethylamine)를 구조유도체로 사용하여 정육면체 형태를 갖는 균일한 크기의 SAPO-34 시료를 수열 합성했다. 제조된 촉매는 염산의 농도 및 처리 시간을 변수로 하여 개조되었다. 그 결과, 우수하게 개조된 시료는 외부 표면의 침식과 함께 총 비표면적 및 마이크로 세공부피가 증가하였으며, 산점량이 다소 감소하는 것으로 나타났다. 특히, 개조된 SAPO-0.2 M (3 h) 시료 상에서의 DTO 반응에서 촉매 수명과 경질 올레핀 선택성은 모체 SAPO-34 시료와 비교하여 크게 향상되었다. 이것은 코크 형성에 의한 비활성화가 주로 결정 외부 표면의 기공 입구에서 상대적으로 빠르게 진행된다는 것을 의미한다. 따라서 산 처리는 SAPO-34 촉매의 외부 표면을 개조함으로써 촉매의 성능을 향상할 수 있는 단순한 방법임을 확인했다.

Abstract

Effects of the post-acid treatment of SAPO-34 sample by hydrochloric acid were investigated to enhance the catalytic performance in DTO reaction. Uniformly sized SAPO-34 samples with cubic-like morphology were prepared by hydrothermal method using TEAOH and DEA as the structure directing agents. It was modified in terms of the HCl concentration and treating time. As a result, the total surface area and micropore volume for the well modified samples increased and the total acid site was somewhat decreased along with the erosion of the external surface. Especially, the catalytic lifetime and light olefins selectivity for acid treated SAPO-0.2 M (3 h) samples were considerably enhanced compared with those of untreated SAPO-34 samples. It indicates that the deactivation by coke formation proceeds mainly at the pore entrance on the external surface. Therefore, the acid treatment was confirmed to be a simple method which can significantly improve the catalytic performance by modifying the external surface of SAPO-34 catalyst.

Keywords: Acid treatment, DTO reaction, SAPO-34, Dimethyl ether

1. 서 론

석유화학 산업의 기초 원료물질인 에틸렌, 프로필렌 및 부텐과 같은 경질 올레핀은 수요가 매우 큰 제품들로서 주로 나프타 분해에 의해 제조되어 오고 있다[1,2]. 그러나 최근 유가의 급등과 함께 비석유

계 경로로부터 경질 올레핀을 생산하는 공정들이 큰 주목을 받고 있다[3-10]. DTO (dimethyl ether to olefin) 및 MTO (methanol to olefin) 공정들은 석탄, 천연가스, 바이오매스로부터 합성 가스를 경유하여 경질 올레핀을 생산하는 중요한 기술이다. 이러한 공정들은 기존의 나프타 분해 공정과 비교하여 낮은 운전 온도(400~500 °C), 낮은 이산화탄소 배출량 그리고 우수한 경질 올레핀(특히 프로필렌) 선택도를 나타내는 장점이 있다. 이에 더하여 DTO 공정에서 원료물질로 사용되는 DME (dimethyl ether)는 LPG (liquefied petroleum gas)와 화학적 특성이 유사하기 때문에 LPG 공급 인프라를 사용한 청정 연료로의 활용이 크게 기대되는 물질이다[11,12].

SAPO-34 촉매는 DTO나 MTO 공정을 위하여 가장 유망한 촉매로

[†] 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 of the as-prepared and Acid-treated Samples

Nomenclature	The acid treatment conditions	
	HCl concentration (M)	Treating time (h)
SAPO-34	-	-
SAPO-0.01 M (3 h)	0.01	3
SAPO-0.1 M (3 h)	0.1	3
SAPO-0.2 M (3 h)	0.2	3
SAPO-0.3 M (3 h)	0.3	3
SAPO-0.2 M (1 h)	0.2	1
SAPO-0.2 M (5 h)	0.2	5
NiAPSO-34	-	-
NiAPSO-0.2 M (3 h)	0.2	3

고려되고 있다. SAPO-34 촉매는 $3.8 \text{ \AA} \times 3.8 \text{ \AA}$ 의 세공 입구와 $7.5 \text{ \AA} \times 8.2 \text{ \AA}$ 의 내부 cage를 갖는 삼차원적 카바자이트 구조를 가지며 독특한 형상 선택적 특성으로 인해 DTO 반응에서 높은 경질 올레핀 선택도를 나타낸다[13-18]. 그러나 DTO 반응 도중 SAPO-34 촉매의 동공(cavity) 내에서 다환 방향족 화합물(polycyclic aromatic compounds)의 성장에 기인한 코크 형성이 동시에 진행된다. 특히, 코크는 촉매 결정 외부 표면의 기공 입구에서 우선적으로 형성되는 것으로 알려져 있다. 이로 인해 결정 내부의 살아있는 활성점을 향한 반응물의 확산이 제한을 받으며, 촉매는 급격히 비활성화 된다[19-21]. 따라서 DTO 혹은 MTO 반응에서 촉매의 수명을 향상하기 위한 방법으로서 반응물의 확산 통로를 증가시키기 위한 촉매 개선이 요구된다.

한편, 제올라이트계 촉매의 연구들에서 탈알루미나 및 탈실리카에 의해 산 점의 농도를 제어할 목적으로 합성된 제올라이트의 후 처리 방법이 광범위하게 연구되었다[22-27]. Verboekend 등은 순차적인 산 (H_4EDTA 및 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) 그리고 염기(NaOH) 처리에 의해 제올라이트의 본질적 특성의 변화 없이 Y 및 USY 제올라이트에 메조 세공을 도입하였다고 보고하였다[23]. Xiaoling 등은 특정한 산 처리조건 하에서 HEU-1 제올라이트의 메조 세공 구조와 외부 표면적이 조절될 수 있음을 보고하였다[24]. 우리는 이와 같은 후 처리 방법이 제올라이트 골격에 메조 세공을 포함한 계층적 기공 구조를 형성하거나 결정 외부 표면적을 향상할 수 있는 간단한 방법을 주목했다. 그동안 DTO 및 MTO 반응에서 SAPO-34 촉매의 개선을 위한 합성 방법 [28-32], 전이금속이 치환된 촉매의 제조[33], SAPO-34 상에 코크 형성 기구[34-37]와 같은 다양한 연구가 수행되었을지라도, SAPO-34 촉매의 산 처리 방법(post-acid treatment)에 의한 개선 연구는 거의 진행되지 않았다. 그것은 아마도 SAPO-34 촉매가 산에 약한 AIPO (aluminophosphate)를 주 골격으로 하고 있기 때문이었을 것으로 추측된다.

따라서 본 연구에서는 산 처리가 SAPO-34 촉매에 미치는 영향을 확인하기 위해 SAPO-34 시료상에 염산 처리를 수행하였다. 수열 합성된 SAPO-34의 산 처리는 최적 조건을 발견하기 위하여 다양한 염산의 농도와 처리 시간을 변수로 하여 수행했다. 또한 염산에 의한 SAPO-34 시료의 산 처리가 촉매의 물리화학적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 SEM, BET 및 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 를 사용하여 분석했다. 더 나아가 산 처리된 SAPO-34 촉매 상에서 DTO 반응을 수행하였으며, 다양한 산 처리 조건이 촉매 수명 및 경질 올레핀 선택성에 미치는 효과를 연구하였다.

2. 실험

2.1. SAPO-34 촉매 합성

SAPO-34 촉매의 합성을 위하여, 콜로이드 실리카(Ludox As-40, Sigma-Aldrich, 40%), 알루미늄 이소프로폭사이드(AIPP, Junsei, 99%), 및 인산(phosphoric acid, Samchun chemicals, 85%)이 출발 물질로서 사용되었으며, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(TEAOH, Samchun chemicals, 25%)와 디에틸아민(DEA, Junsei, 99%)이 구조 유도제(structure directing agents, SDAs)로 사용되었다. Ni이 삽입된 SAPO-34 (NiAPSO-34로 명명된)의 제조 경우에, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 Ni의 전구체로서 사용되었다.

SAPO-34는 수열합성법을 사용하여 합성되었다. 먼저, AIPP, DEA 및 탈염수를 혼합한 용액에 인산 용액을 2 h 동안 서서히 적하했다. 이 후, 혼합물로 콜로이드 실리카와 TEAOH 혼합액을 첨가한 후 상온에서 1 h 동안 교반하였다. NiAPSO-34 시료 제조를 위한 경우 Ni 전구체를 1 h 동안 교반과 함께 혼합물로 첨가하였다. 혼합물의 최종 겔 물 조성은 $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0.3 \text{ SiO}_2 : 1.0 \text{ TEAOH} : 1.0 \text{ DEA} : 52 \text{ H}_2\text{O}$ (mol)이었다. 겔 혼합물을 Teflon-lined autoclave에 넣고 결정화를 위해 72 h 동안 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가열했다. 얻어진 생성물을 여과 및 세척하고 12 h 동안 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 건조하였다. 건조 생성물은 6 h 동안 공기 분위기하 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성했다.

2.2. 산 처리

염산(HCl, Samchun chemicals, 35%) 처리된 시료는 산 농도와 처리 시간을 변수로 하여 제조했다. 4 g의 합성된 SAPO-34 또는 NiAPSO-34을 75 mL의 탈염수에 혼합하고 환류시키며 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 교반과 함께 그 혼합 용액으로 원하는 농도의 염산 용액 75 mL를 원하는 시간 동안 서서히 첨가하였다. 얻어진 현탁액은 에탄올과 탈염수를 이용하여 수 차례 세척 및 여과한 후, 진공 하에 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12 h 동안 건조하였다. 건조 생성물은 공기분위기 하 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 h 동안 소성했다. 다른 조건으로 제조된 시료들은 Table 1에 명명되었다.

2.3. 특성 분석

제조된 시료의 형상은 시차 주사 현미경(SEM, scanning electron microscopy, Hitachi S-4800)에 의해 관찰되었다. Brunner-Emmett-Teller (BET) 비표면적과 세공구조는 질소 흡탈착 등온선(nitrogen adsorption/desorption isotherm, Micromeritics ASAP-2020 analyzer)에 의해 분석되었다. 촉매의 산성 특성은 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 를 사용하여 측정되었다. 분석 전, 0.2 g의 제조된 시료를 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 He 흐름 하에 2 h 동안 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 활성화했다. NH_3 기체가 1 h 동안 시료를 포화하기 위하여 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 주입되었다. NH_3 를 흡착한 다음, 시료는 TCD signal이 NH_3 가 없다는 것을 지시할 때까지 He 흐름 하에서 유지되었다. 화학 흡착된 NH_3 의 탈착은 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 He 흐름 하에서 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 수행되었다.

2.4. DTO 반응

DTO 반응은 상압 하 고정 층 석영 반응기(O.D. = 1.1 cm)를 이용하여 수행되었다. 시료 0.2 g을 반응기에 충전하고 1 h 동안 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 전처리했다. 전처리 후 DME와 질소를 질량유량조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 원하는 유속으로 반응기로 공급했다. DME와 질소 혼합 가스의 부피 비는 1 : 3으로 고정했다. DME의 WHSV (weight hourly space velocity)는 3.54 h^{-1} 이었다. DTO 반응 생

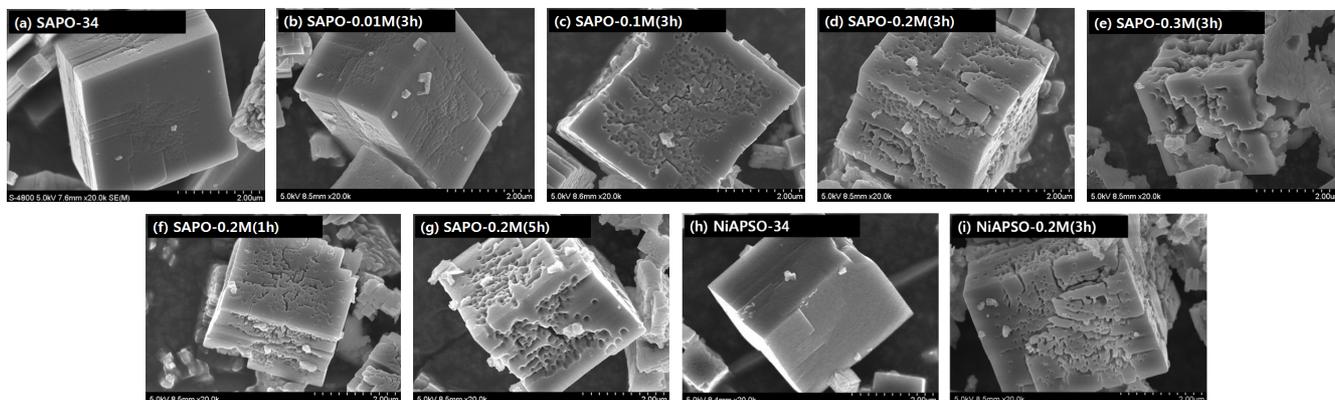


Figure 1. SEM images of as-synthesized SAPO-34, NiAPSO-34, and acid-treated samples under various treatment conditions.

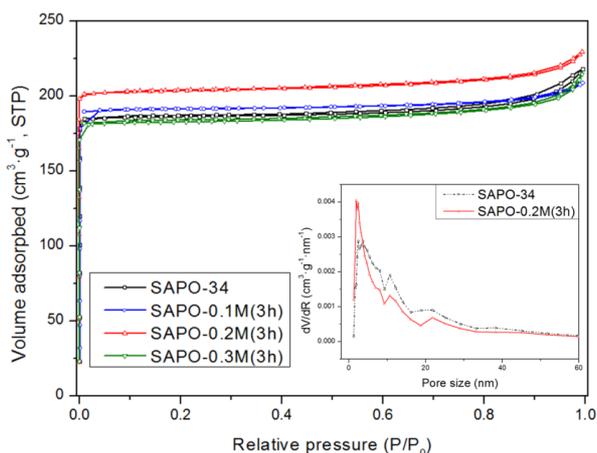


Figure 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for as-prepared and acid-treated SAPO-34 samples (inset shows their pore size distributions).

성물은 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)와 모세관 컬럼(capillary column, HP-plot Q)이 장착된 online GC (HP 5890 plus) 로 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석

Figure 1은 다양한 산 처리 조건하에서 제조된 SAPO-34 시료의 SEM 이미지를 나타낸다. SAPO-34 및 NiAPSO-34의 경우, 기존의 SDAs로써 DEA 및 TEAOH를 사용한 이전 연구결과와 유사하게 1~5 μm 범위의 결정크기를 나타냈으며, 전형적인 정사면체 형태가 명확하게 관찰되었다[38]. 산 처리에 의해 개조된 SAPO-34 시료는 기존의 SAPO-34 결정 외부 표면에 비해 더 거칠고 침식된 표면이 관찰되었으며, 염산의 농도와 처리 시간이 증가할수록 거침도가 증가되었다. 본 논문에는 나타내지 않았으나, 산 처리 농도를 0.4 M 이상으로 증가한 경우 결정 구조는 완전히 붕괴되는 것으로 나타났다.

Figure 2는 합성된 SAPO-34와 산 처리된 SAPO-34 시료의 질소 흡탈착 등온선 결과의 일부분이다. 모든 시료는 Type I에 해당하는 등온선을 나타냈다. 등온선 결과에서 나타난 약 $P/P_0 \approx 0$ 에서의 급격한 곡선은 전형적인 마이크로 세공 구조에 해당되며, 이 결과는 DEA와 TEAOH를 구조유도체로 사용하여 합성한 SAPO-34의 이전 연구결과와 일치한다[38]. 산 처리된 촉매는 모체 SAPO-34 촉매와 비교하여

Table 2. Textural Properties of as-prepared and Acid-treated SAPO-34 Samples

Catalyst	S_{BET}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{micro}^b ($mm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso}^c ($mm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{total}^a ($mm^3 \cdot g^{-1}$)
SAPO-34	540	280	52	332
SAPO-0.01 M (3 h)	569	297	50	347
SAPO-0.1 M (3 h)	570	297	39	336
SAPO-0.2 M (1 h)	551	278	39	317
SAPO-0.2 M (3 h)	610	318	45	353
SAPO-0.2 M (5 h)	550	286	53	339
SAPO-0.3 M (3 h)	505	274	55	328
NiAPSO-34	550	282	43	325
NiAPSO-0.2 M (3 h)	610	315	39	354

^a BET surface area and total pore volume were derived by applying the multi-point BET-model.

^b Micropore volume determined by t-plot analysis.

^c The mesopore volume was calculated by subtracting the micropore volume from the total pore volume.

메조 세공 구조에서의 큰 변화는 없었을지라도 마이크로 세공 부피에서의 변화를 동반하는 것으로 나타났다. 세공 크기 분포도에서 SAPO-0.2 M (3 h) 시료의 경우 SAPO-34와 비교하여 더 균일한 마이크로 세공 분포를 나타냈다. 이는 염산 처리에 의해 SAPO-34 결정 표면이 개조되면서 나타난 현상으로 판단되며, 마이크로 세공의 증가는 비표면적의 증가와 관련된다.

산 처리된 촉매들의 비표면적과 세공부피를 Table 2에 정량적으로 나타내었다. 모체 SAPO-34와 비교하여 SAPO-0.2 M (3 h)의 경우, 비표면적이 상당히 증가하였고, 이는 SEM 이미지(Figure 1 (d))에서 나타난 촉매 결정 표면의 거침도가 증가된 현상과 관련된다. 또한 유사한 결과들이 산 처리된 NiAPSO-34 시료에서도 확인되었다.

제올라이트 계 촉매의 산 처리는 알루미늄 원자를 침출시키며 메조 다공성 구조의 도입이 가능한 것으로 보고된 바 있다[23]. 그러나 SAPO-34 촉매의 경우, 다른 제올라이트에 비해 높은 Al/Si 비율로 구성되어 있을 뿐만 아니라 기본 골격 구조가 Al-O-P의 결합으로 구성되어 있기 때문에, 산 처리과정에서 결정 표면으로부터의 점차적인 침식만 진행되므로 이 방법으로 메조 세공을 유도할 수 없다는 것을 의미한다. 단지, 적절한 산 처리 조건에서 모체 SAPO-34 결정 표면의 침식은 표면 거침도 향상과 함께 촉매의 비표면적과 마이크로 세공 부피

Table 3. Calculated Acidity for the Prepared Samples

Sample	Acidity : desorbed NH ₃ amounts (μmol · g ⁻¹)		
	Weak acid sites	Strong acid sites	Total calculated amount
	311~337 °C	470~493 °C	
SAPO-34	410	364	774
SAPO-0.01 M (3 h)	403	349	752
SAPO-0.1 M (3 h)	354	371	725
SAPO-0.2 M (1 h)	348	368	716
SAPO-0.2 M (3 h)	323	381	704
SAPO-0.2 M (5 h)	307	355	662
SAPO-0.3 M (3 h)	288	345	633
NiAPSO-34	543	380	923
NiAPSO-0.2 M (3 h)	454	392	846

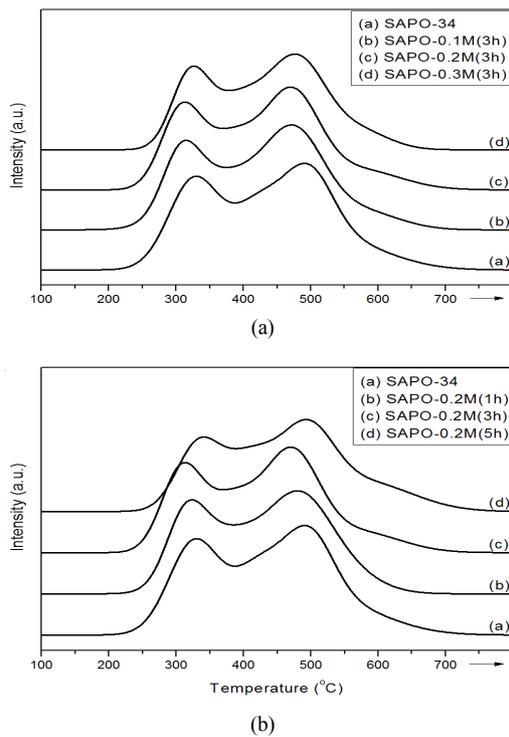


Figure 3. NH₃-TPD (Ammonia-temperature programmed desorption) patterns for prepared samples : (a) concentrations (0.1, 0.2, and 0.3 M of HCl), (b) treating time (1, 3, and 5 h).

증가에 효과가 있다는 것을 확인할 수 있었다.

합성된 SAPO-34와 산 처리된 SAPO-34의 산 특성을 분석하기 위해, NH₃-TPD 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 3과 Table 3에 요약하여 나타냈다. 그 결과, 311~337 °C와 470~493 °C 범위에서 각각 약산점 및 강산점에 해당되는 두 개의 명확한 암모니아 탈착 피크가 나타났다[17].

산 처리된 촉매는 염산 농도와 처리 시간이 증가할수록 암모니아 탈착 피크의 크기가 감소하였으며, 계산된 총 산점량이 약간 감소하였다. 또한 암모니아 탈착 피크의 위치가 더 낮은 온도의 위치로 이동했다. 피크의 위치 변화는 산점량의 감소와 더불어 촉매의 전체적인 산도의 감소를 의미한다. 이는 산 처리에 의한 제올라이트 계 촉매의

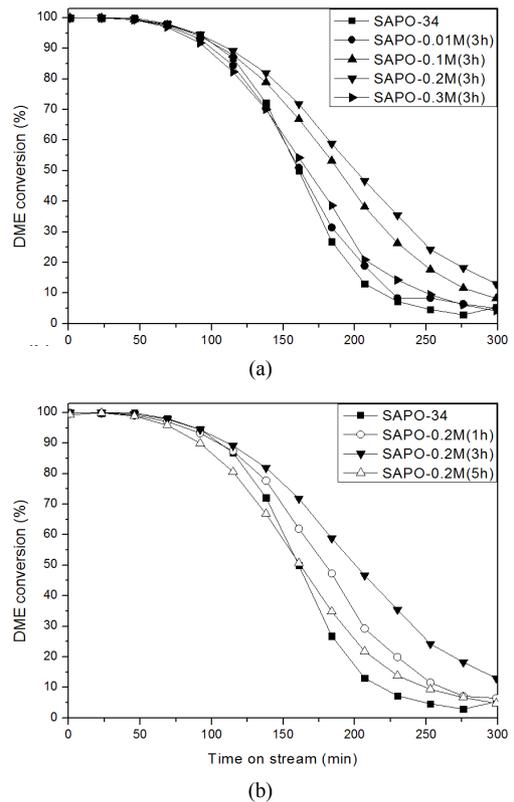


Figure 4. DME conversion of the acid-treated SAPO-34 samples in DTO reaction : (a) concentrations (0.01, 0.1, 0.2, and 0.3 M of HCl), (b) treating time (1, 3, and 5 h).

산도 조절 연구결과와 유사하였다[26,27]. SAPO-34 촉매는 합성 시 첨가되는 Si 양과 결정 내 Si 원자 주변 환경에 따라 산도가 결정되며 [39], SAPO 계 내 Si 원자는 결정 내부보다 결정 외부 표면에 더 풍부하게 형성된다고 알려져 있다[40,41]. 특히, 모체 SAPO-34의 산 처리는 침식과정에서 결정 외부 표면에서 상대적으로 주변 Al이 풍부한 환경에 있는 Si 원자 제거에 영향을 미침으로서 촉매의 산점량을 감소시킨 것으로 판단된다.

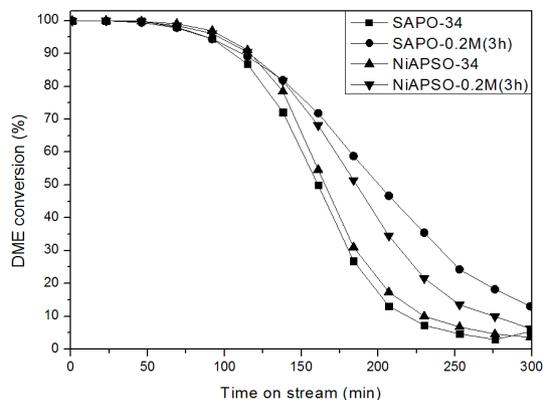


Figure 5. DME conversion of the acid-treated SAPO-34 and NiAPSO-34 samples in DTO reaction.

3.2. DTO 반응에서의 촉매 성능평가

DTO 반응에서 제조된 시료의 촉매적 활성도 실험은 400 °C 및 3.54 h⁻¹의 WHSV 조건에서 수행되었다. Figure 4는 제조된 촉매 상에서 반응 시간에 따른 DME 전환율을 나타낸 그래프이다. 최적의 산 처리 농도를 확인하기 위해 산 처리 시간을 3 h로 고정하여 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 4(a)에 나타냈다. DTO 반응 초기 50 min까지 모든 시료는 완전한 DME 전환율을 보였다. DME 전환반응을 50 min 이상 수행할 경우, 반응시간에 따라 DME 전환율은 점차 감소하기 시작하였으며, 이는 촉매의 비활성화가 진행됨을 의미한다. SAPO-34, SAPO-0.01 M (3 h) 및 SAPO-0.3 M (3 h) 시료들의 경우 160 min까지 약 50% 이상의 전환율을 보였으나, SAPO-0.2 M (3 h)는 동일 시간까지 약 72% 이상의 전환율을 유지하였으며, 촉매의 비활성화가 상당히 지연된 것으로 확인되었다. 이 결과로부터 우리는 DTO 반응을 위한 SAPO-34의 적절한 산 처리 농도는 0.2 M로 확인할 수 있었다. 또한 산 처리 시간의 영향을 확인하기 위한 실험결과를 Figure 4(b)에 나타냈다. 동일한 산 농도(0.2 M)에서 다양한 처리 시간으로 개질된 시료들은 약 50 min 동안 완전한 DME 전환율이 확인되었으나, 이후 SAPO-0.2 M (5 h)는 다른 것들에 비해 급격한 비활성화가 관찰되었다. 이러한 결과들은 가혹한 산 처리방법이 촉매의 골격 붕괴 및 산도의 큰 감소로 인해 촉매 성능에 부정적인 영향을 주는 것으로 판단되었다. 결과적으로, 우리는 DTO 반응을 위한 SAPO-34 촉매의 최적의 산 처리 농도와 처리 시간이 각각 0.2 M와 3 h임을 확인했으며, 적절한 조건에서 산 처리된 SAPO-34 촉매는 특히 90% 이하의 DME 전환율에서 비활성화 지연효과가 두드러지게 확인되었다.

Ni이 치환된 SAPO-34 촉매는 SAPO 골격 내 Al 이온이 Ni 이온으로 치환되면서 SAPO-34 촉매의 형상 및 기공특성의 큰 변화 없이 Ni에 의해 촉매의 총 산점량이 변화되어 촉매 활성도에 영향을 미치는 것으로 보고되었다[33]. 이전 연구결과와 유사하게 Ni이 치환된 SAPO-34 촉매는 SAPO-34 시료에 비해 향상된 DME 전환효율이 관찰되었으며(Figure 5), NiAPSO-34의 산 처리 효과는 SAPO-34의 것과 유사하게 나타났다. 즉, 이 결과는 산 처리에 의한 촉매성능 향상 효과는 SAPO-34 촉매에만 적용되는 것이 아니라, 다른 전이 금속으로 치환된 다양한 SAPO-34계 촉매에도 적용될 수 있음을 의미한다.

Figure 6은 DTO 반응에서 SAPO-34와 SAPO-0.2 M (3 h) 시료 상에서의 경질 올레핀의 선택도를 나타낸다. SAPO-34와 SAPO-0.2 M (3 h) 시료의 경우, 반응시작 후 약 50 min까지의 100% DME 전환율 단계에서 생성물 내 경질 올레핀에 대한 선택도가 약 80~90%로 관

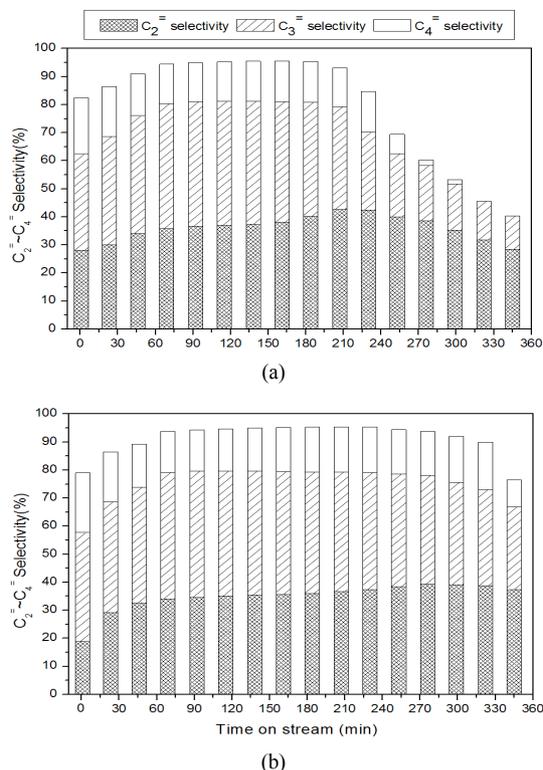


Figure 6. Selectivity of light olefins in DTO reaction: (a) as-prepared SAPO-34 sample, and (b) SAPO-0.2 M (3 h) sample.

찰되었다. 경질 올레핀의 선택도가 일정하게 유지되는 약 60 min부터 SAPO-34 촉매인 경우 90.1~95.5%의 높은 경질 올레핀 선택도가 200 min까지 유지된 반면, SAPO-0.2 M (3 h) 촉매의 경우 330 min까지 상당히 연장되었다. 모든 촉매에서 부텐과 프로필렌의 선택도는 반응시간이 증가함에 따라 약간 감소하였다. DME 전환반응 동안에 발생하는 코크 침적은 작은 세공입구에서부터 주로 발생되며, 코크 침적의 진행으로 세공입구는 점점 작아지게 된다. 따라서 크기가 큰 부텐과 프로필렌의 선택도는 반응시간에 따라 점차 감소하고 상대적으로 크기가 작은 에틸렌의 선택도는 증가하는 결과가 발생한다[42]. SAPO-0.2 M (3 h)의 촉매의 경우 높은 경질 올레핀 선택도가 상당히 긴 반응시간까지 유지되었으며, 이는 기존 SAPO-34 촉매에 비해 코크 침적이 더 느리게 진행된 것으로 판단된다.

이전에 언급한 것처럼, DTO 반응에서 SAPO-34 촉매의 주요 문제는 짧은 시간 내에 촉매의 급격한 비활성화와 경질 올레핀 선택도의 감소이다. 그러나, 본 연구에서 SAPO-0.2 M (3 h) 촉매의 활성도와 경질 올레핀 선택도는 산 처리에 의해 상당히 향상되었다. 이러한 결과는 두 가지 요인에 의해 기여된다. 첫째, 산 처리에 의해 SAPO-34의 비표면적은 현저하게 증가하였다. 산 처리는 SAPO-34 결정 외부 표면의 거침도의 증가와 침식현상을 야기하였으며, 이로 인해 촉매의 비표면적은 상당히 증가하였고 특정조건에서는 균일한 마이크로 세공 분포도와 함께 세공 부피 또한 증가하였다. SAPO-34의 증가된 비표면적 및 세공부피와 균일한 마이크로 세공 분포 특성은 DTO 반응에서 다환 방향족의 생성으로 인한 코크 침적을 지연시킬 수 있으며, 그 결과로 인해 촉매의 수명이 향상된 것으로 판단된다. 두 번째, 촉매의 산점의 양이 조절되었다. DME 전환반응에서 촉매의 활성도는 산점의 비활성화에 의해 발생된다[43]. 산 처리에 의한 결정 외부 표

면의 구성원자 제거는 적절하게 조절된 산점량을 이끌었으며, 이러한 결과는 DME 전환반응을 온화하게 진행시켰다. 이로 인해, DME 전환 반응에서 90% 이상의 우수한 경질 올레핀 선택도 유지시간과 촉매 수명을 강화할 수 있는 효과를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 DTO 반응에서의 촉매성능 향상을 목적으로 SAPO-34 촉매가 다양한 염산의 농도와 처리 시간의 변수로 산 처리 되었으며, 산 처리된 촉매의 형상, 비표면적, 기공특성, 산점량 분석 및 DTO 반응특성에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 적절하게 산 처리하여 제조한 SAPO-34 촉매는 결정 외부 표면이 침식되었으며, 비표면적과 마이크로 세공이 증가된 것을 확인했다. 또한 촉매의 산점량은 산 처리에 의해 조절될 수 있었다. 이때 가혹한 산 처리 조건의 경우, 결정의 붕괴와 함께 촉매의 산점량이 크게 감소하였다. 합성된 촉매들의 DME 전환반응에서 0.2 M의 염산 용액으로 3 h 동안 처리된 SAPO-0.2 M (3 h) 촉매는 160 min의 반응시간에서 기존의 촉매보다 약 44% 이상 향상된 DME 전환율을 나타냈으며, 또한 330 min의 반응시간 동안 90% 이상의 경질 올레핀 선택도를 나타냈다. 결과적으로 DTO 반응에서의 촉매성능 향상을 위한 SAPO-34 촉매의 최적의 산 처리 조건은 0.2 M의 염산 용액농도와 3 h의 처리 시간으로 확인되었다.

감 사

이 연구는 2014년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

References

1. T. Ren, M. K. Patel, and K. Blok, Steam cracking and methane to olefins: Energy use CO₂ emissions and production costs, *Energy*, **33**, 817-833 (2008).
2. T. Ren, M. K. Patel, and K. Blok, Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, *Energy*, **31**, 425-451 (2006).
3. M. Stocker, Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 3-48 (1999).
4. F. J. Keil, Methanol-to-hydrocarbons: process technology, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **29**, 49-66 (1999).
5. J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, and S. Kvisle, Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process, *Catal. Today*, **106**, 103-107 (2005).
6. D. Das, D. Ravichandran, and D. K. Chakrabarty, Conversion of syngas to light olefins over silicalite-1 supported iron and cobalt catalysts: effect of manganese addition, *Catal. Today*, **36**, 285-293 (1997).
7. J. Y. Park, Y. J. Lee, K. W. Jun, J. W. Bae, N. Viswanadham, and Y. H. Kim, Direct conversion of synthesis gas to light olefins using dual bed reactor, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 847-853 (2009).
8. A. A. Mirzaei, R. Habibpour, and E. Kashi, Preparation and optimization of mixed iron cobalt oxide catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins, *Appl. Catal. A: Gen.*, **296**, 222-231 (2005).
9. A. Karimi, R. Ahmadi, H. R. B. Zadeh, A. J. Jolodar, and A.

- Barkhordarian, Catalytic oxidative coupling of methane-experimental investigation and optimization of operational conditions, *Petroleum and Coal*, **49**, 36-40 (2007).
10. N. Yaghoobi and M. H. R. Ghoreishy, Oxidative coupling of methane in a fixed bed reactor over perovskite catalyst: A simulation study using experimental kinetic model, *J. Nat. Gas Chem.*, **17**, 8-16 (2008).
11. T. A. Semelsberger, R. L. Borup, and H. L. Greene, Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, *J. Power Sources*, **156**, 497-511 (2006).
12. E. M. Jang, Y. S. Baek, and Y. S. Oh, A study on the catalyst for the synthesis of DME with hydrogen energy density, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **19**, 445-452 (2008).
13. W. Song, D. M. Marcus, H. Fu, J. O. Ehresmann, and J. F. Haw, An off-studied reaction that may never have been: Direct catalytic conversion of methanol or dimethyl ether to hydrocarbons on the solid acids HZSM-5 or HSAPO-34, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3844-3845 (2002).
14. Z. Jie, C. Yu, N. Zeeshan, W. Yao, and W. Fei, *In situ* synthesis of SAPO-34 zeolites in kaolin microspheres for a fluidized methanol or dimethyl ether to olefins process, *Chin. J. Chem. Eng.*, **18**, 979-987 (2010).
15. T. S. Ko and G. Seo, Methanol conversion over SAPO-34 molecular sieve catalyst, *Korean Chem. Eng. Res.*, **28**, 163-171 (1990).
16. B. Parlitz, E. Schreier, H. L. Zubowa, R. Eckelt, E. Lieske, G. Lischke, and R. Fricke, Isomerization of *n*-Heptane over Pd-Loaded Silico-Alumino-Phosphate molecular sieves, *J. Catal.*, **155**, 1-11 (1995).
17. M. Popova, C. Minchev, and V. Kanazirev, Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium, *Appl. Catal. A: Gen.*, **169**, 227-235 (1998).
18. Y. J. Lee, S. C. Baek, and K. W. Jun, Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method, *Appl. Catal. A: Gen.*, **329**, 130-136 (2007).
19. G. Seo and B. G. Min, Mechanism of methanol conversion over zeolite and molecular sieve catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 329-339 (2006).
20. J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, and J. B. Nicholas, The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 317-326 (2003).
21. J. F. Haw and D. M. Marcus, Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis, *Topics Catal.*, **34**, 41-48 (2005).
22. L. E. Kitaev, Z. M. Bukina, V. V. Yushchenko, and N. S. Nesterenko, Structure and catalytic properties of dealuminated modified zeolites Y, *Petrol. Chem.*, **46**, 428-434 (2006).
23. D. Verboekend, G. Vile, and J. Perez-Ramirez, Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 916-928 (2012).
24. L. Xiaoling, W. Yan, W. Xujin, Z. Yafei, G. Yanjun, X. Qinghu, X. Jun, D. Feng, and D. Tao, Characterization and catalytic performance in *n*-hexane cracking of HEU-1 zeolites dealuminated using hydrochloric acid and hydrothermal treatments, *Chin. J. Catal.*, **33**, 1889-1900 (2012).
25. Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Cang, L. Xu, and Z. Liu, On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **194**,

- 153-167 (2003).
26. S. Moreno and G. Poncelet, Dealumination of small- and large-pore mordenites: a comparative study, *Micropor. Mater.*, **12**, 197-222 (1997).
 27. M. Muller, G. Harvey, and R. Prins, Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl₄ by ¹H, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **34**, 135-147 (2000).
 28. S. G. Lee, B. K. Yoo, H. S. Je, T. G. Ryu, C. S. Park, and Y. H. Kim, The study on DME (dimethyl ether) conversion over the supported SAPO-34 catalyst, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **22**, 232-239 (2011).
 29. A. T. Aguaro, A. G. Gayubo, A. Atutxa, M. Olazar, and J. Bilbao, Regeneration of a catalyst based on a SAPO-34 used in the transformation of methanol into olefins, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 1082-1088 (1999).
 30. P. Wang, D. Yang, J. Hu, J. Xu, and G. Lu, Synthesis of SAPO-34 with small and tunable crystallite size by two-step hydrothermal crystallization and its catalytic performance for MTO reaction, *Catal. Today*, **212**, 62.e1-62.e8 (2013).
 31. F. M. Shalmani, R. Halladj, and S. Askari, Effect of contributing factors on microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves, *Powder Technol.*, **221**, 395-402 (2012).
 32. N. Nishiyama, M. Kawaguchi, Y. Hirota, D. V. Vu, Y. Egashira, and K. Ueyama, Size control of SAPO-34 crystals and their catalyst in the methanol-to-olefin reaction, *Appl. Catal. A: Gen.*, **362**, 193-199 (2009).
 33. 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).
 34. K. Hemelsoet, A. Nollet, M. Vandichel, D. Lesthaeghe, V. V. Speybroeck, and M. Waroquier, The effect of confined space on the growth of naphthalenic species in a chabazite-type catalyst: A molecular modeling study, *Chem. Cat. Chem.*, **1**, 373-378 (2009).
 35. J. Li, Y. Wei, G. Liu, Y. Qi, P. Tian, B. Li, Y. He, and Z. Liu, Comparative study of MTO conversion over SAPO-34, H-ZSM-5 and H-ZSM-22: Correlating catalytic performance and reaction mechanism to zeolite topology, *Catal. Today*, **171**, 221-228 (2011).
 36. V. V. Speybroeck, K. Hemelsoet, K. de Wispelaere, Q. Qian, J. van der Mynsbrugge, B. de Sterck, B. M. Weckhuysen, and M. Waroquier, Mechanistic studies on chabazite-type methanol-to-olefin catalysts: Insights from time-resolved UV/Vis Microspectroscopy combined with theoretical simulations, *Chem. Cat. Chem.*, **5**, 173-184 (2013).
 37. D. Chen, K. Moljord, and A. Holmen, A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **164**, 239-250 (2012).
 38. 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/ZrO₂ composite catalysts with high lifetime, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 61-67 (2014).
 39. A. Izadbakhsh, F. Farhadi, F. Khorasheh, S. Sahebdehfar, M. Asadi, and Z. F. Yan, Key parameters in hydrothermal synthesis and characterization of low silicon content SAPO-34 molecular sieve, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **126**, 1-7 (2009).
 40. A. K. Sinha and S. Seelan, Characterization of SAPO-11 and SAPO-31 synthesized from aqueous and non-aqueous media, *Appl. Catal. A: Gen.*, **270**, 245-252 (2004).
 41. G. Liu, P. Tian, Y. Zhang, J. Li, L. Xu, S. Meng, and Z. Liu, Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: Crystallization process and Si distribution in the crystals, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **114**, 416-423 (2008).
 42. 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 preparation by carbon nanotube template, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 34-40 (2014).
 43. T. Alvaro-Munoz, C. Marquez-Alvarez, and E. Sastre, Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction, *Catal. Today*, **179**, 27-34 (2012).