

Metallosilicate와 SAPO계 촉매상에서의 메탄올 전환 반응

박 광진, 박 영권, 성 경학, 정 광은, 임 선기

한국과학기술원 화학공학과

Methanol conversion over metallosilicates and SAPOs

Kwang-Cheon Park, Young-Kwon Park, Kyeong-Hak Seong, Kwang-Eun Jeong and Son-Ki Ihm

Dept. of Chem. Eng., KAIST

서 론

원유의 고갈에 대비하여 석유화학공업의 연료를 획득하기 위한 방안으로 C₁ 화학은 점점 공업화의 영역에 자리를 잡아가고 있다. 원유를 출발물질로 하여 운영되어 온 석탄이나 천연가스에서 생성한 합성해 보려는 여러 시도 중 메탄올을 거치는 공정이 가장 타당성이 있고 유용한 것으로 여겨지고 있다[1].

70년대 Mobil 사에 의해 ZSM-5 촉매를 이용한 MTG(Methanol-to-Gasoline)공정은 탄화수소 합성법으로 알려져 있는 Fisher-Tropsch 공정보다 크게 발달한 것이다. 촉매의 특성조절을 통하여 가솔린 이외의 생성물을 얻는 노력이 많이 수행되고 있다[2]. 메탄올을 부가가치가 높은 에틸렌, 프로필렌과 같은 저급 올레핀을 생성물로 전환(Methanol-to-Olefin)공정의 중요성이 인식되고 있다. 올레핀을 얻기 위해서는 높은 반응온도, 짧은 접촉 시간, 낮은 산도의 촉매와 낮은 압력이 필요하다[3].

SAPO는 AlPO₄에 실리콘이 치환되어 약산 점, 중산 점 혹은 강산 점도 가지며, 제올라이트에서 보이지 않는 새로운 구조를 가진 여러 가지 형태가 발견되어 여러 가지 반응에 이용되고 있다[4-6]. SAPO는 올레핀을 형성하기 위한 낮은 산점을 가지고 있어 메탄올 전환반응에서 올레핀에 대한 선택도가 높은 장점을 가지고 있고 특히, SAPO의 세공 구조가 생성물의 분포에 크게 영향을 미치는 것으로 알려졌다. 세공크기가 작을 때는 에틸렌과 프로필렌에 대한 선택도가 크지만, 탄소침적에 의한 비활성화의 정도가 심하다. 따라서 비활성화에 대한 저항이 강하도록 인, 마그네슘, 실란 등을 담지시켜 촉매의 특성을 변화시키는 연구들이 이루어지고 있다. Steam 처리 등을 통하여 산 점을 감소시키는 방법도 촉매를 변형시키는 방법 중 하나이다. 또한 메탄올 전환 반응에서 촉매의 세공 크기는 생성물의 분포에 영향을 미친다. 저급 올레핀에 대하여 높은 선택도를 갖는 기공 크기는 small pore size(ca. 0.43nm)이다. 격자 구조와 격자 구조내에 치환되어 있는 Si에 따른 산세기, 산량 등도 생성물 분포에 영향을 미친다.

본 연구에서는 격자 구조가 다른 여러 가지의 ZSM-5, metallosilicate, SAPO 촉매를 이용하여 메탄올 전환 반응을 수행하고 steam 처리에 의한 영향을 알아보았다.

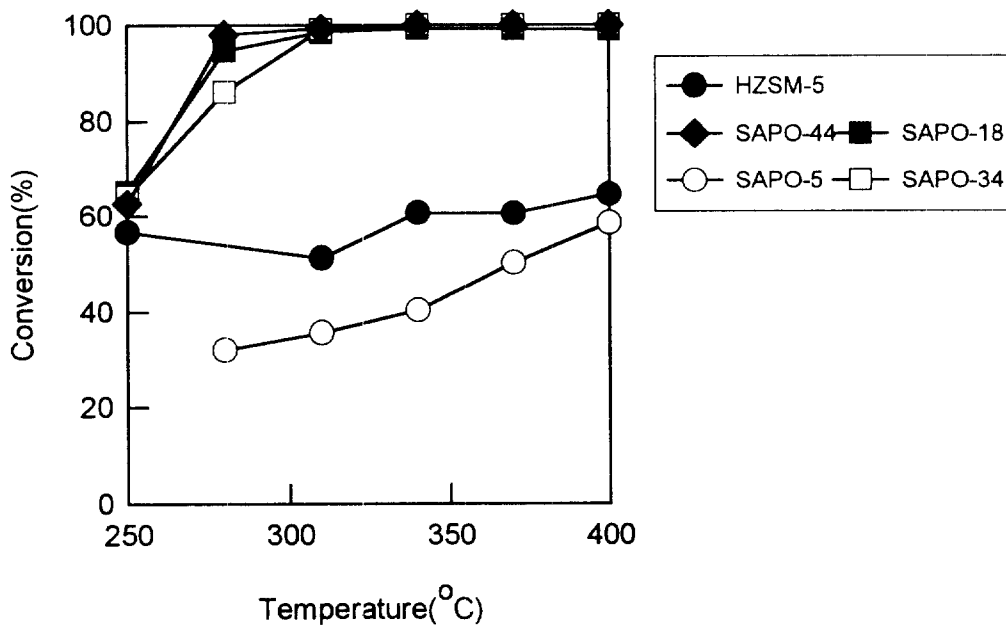


Figure 1. Conversion with temperature over various catalysts

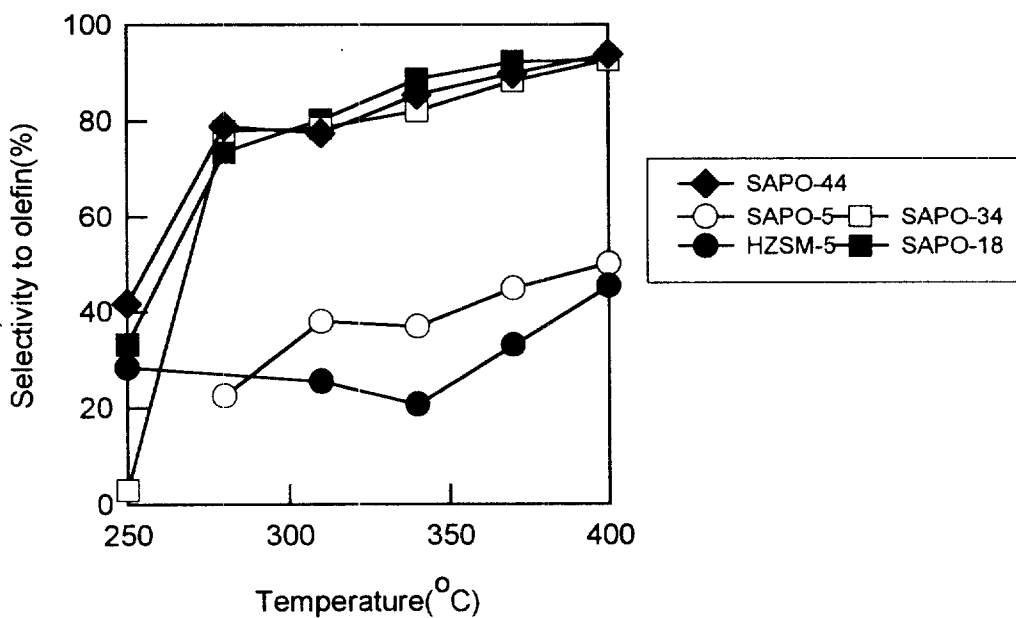


Figure 2. Lower olefins selectivity with temperature over various catalysts

6. J. Liang, H. Li, S. Zhao, W. Guo, R. Wang and M. Ying, Appl. Catal., 64, 31 (1990)

Table 1. Molar ratio of reaction mixtures and reaction conditions

Catalysts	Molar ratio	Temp.	Time
ZSM-5	0.2TPABr-0.1Na ₂ O-SiO ₂ -0.0143Al ₂ O ₃ -40H ₂ O	170 °C	72hr
Fe-silicate	0.2TPABr-0.1Na ₂ O-SiO ₂ -0.0143Fe ₂ O ₃ -40H ₂ O	170 °C	72hr
Ga-silicate	0.2TPABr-0.1Na ₂ O-SiO ₂ -0.0143Ga ₂ O ₃ -40H ₂ O	170 °C	72hr
Zn-silicate	0.2TPABr-0.1Na ₂ O-SiO ₂ -0.0286ZnO-40H ₂ O	170 °C	72hr
SAPO-5	2.0TEA-0.5SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -0.9P ₂ O ₅ -60H ₂ O	200 °C	72hr
SAPO-18	2.0DIEPA-1.0Al ₂ O ₃ -0.6SiO ₂ -0.9P ₂ O ₅ -50H ₂ O	170 °C	72hr
SAPO-34	2.0MOR-1.0Al ₂ O ₃ -0.6SiO ₂ -P ₂ O ₅ -60H ₂ O	185 °C	48hr
SAPO-44	1.0CHA-1.0Al ₂ O ₃ -0.6SiO ₂ -P ₂ O ₅ -50H ₂ O	200 °C	72hr

* TPABr : Tetrapropylammonium bromide
 TEA : Triethylamine
 DIEPA : Diisopropylethylamine
 MOR : Morpholine
 CHA : Cyclohexylamine

Table 2. Product distribution of methanol conversion over various catalysts

Catalysts	HZSM-5	SAPO-5	SAPO-18	SAPO-34	SAPO-44
MeOH conv.(%)	60.65	40.42	99.27	100	100
Selectivity(wt.%)					
C ₁	0.2	0.4	0.3	0.3	0.5
C ₂ ⁻	6.1	11	18.6	30.5	30.3
C ₂	-	-	-	0.6	0.6
C ₃ ⁻	8.7	14.6	46.1	38.3	42.5
C ₃	5.7	12.8	-	10.6	9.0
C ₄ ⁻	5.9	11.3	24.0	13.3	12.7
C ₄	1.6	2.7	-	1.7	1.5
C ₅ ⁺	15.6	30	10.7	4.6	2.8
Aromatics	56	17	0.4	-	-
C ₂ ⁻ +C ₃ ⁻ +C ₄ ⁻	20.7	36.9	88.7	82.1	85.5

Reaction temp.: 340 °C, 1atm

During the synthesis of the MCM-41 materials, NaOH neutralization with acetic acid was repeated three times. After filtering, washing with doubly distilled water and drying at 370 K, the product was calcined in O₂ flow around 800 K.

For the investigation of hydrothermal stabilities of MCM-41 materials, about 0.1 g of the calcined samples was slurried in doubly distilled water for 12 h at 343 K. Then, the sample was filtered, washed with doubly distilled water and dried in a vacuum oven at room temperature. The effects of pH and Na⁺ ion concentration on the structure of the good quality AlMCM-41 were investigated by slurring in aqueous solution (HCl, NaOH and NaNO₃) at room temperature. The samples were characterized with XRD, BET specific surface area and ²⁹Si MAS NMR. The XRD pattern was obtained with a Cu K_α X-ray source using a Rigaku D/MAX-III (3 kW) instrument. The ²⁹Si MAS NMR spectra were obtained at 296 K with a Bruker AM 300 instrument operating at 59.6 MHz. Relaxation delay for the ²⁹Si NMR was given as 5 s and sample spinning rate was 3.5 kHz. BET area measurement was carried out with N₂ adsorption using a conventional volumetric gas adsorption apparatus.

Ion exchange of the AlMCM-41 was carried out with aqueous solutions of NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂ · 4H₂O and Y(NO₃)₃ · 5H₂O. The results of elemental analysis of the ion exchanged AlMCM-41 samples using inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy was displayed in Table 1. ¹²⁹Xe NMR spectra of the ion exchanged samples were obtained at 296 K with xenon gas at 53.3 kPa using a Bruker AM 300 instrument operating at 83.0 MHz with a 0.5 s relaxation delay. The heat of adsorption of xenon on the ion exchanged AlMCM-41 has been measured at 296 K using the Clausius-Clapeyron equation, for the xenon adsorption isotherms obtained precisely at 293, 296 and 299 K, respectively.

Table 1. Ion exchange and BET specific areas of MCM-41 materials.

Sample	Ion	Ion/Al ^a	S _{BET} /m ² g ⁻¹
pure-silica MCM-41	Na	--	927
	K	--	
	Ca	--	
	Y	--	
AlMCM-41 (Si/Al = 39)	Na	0.41	1016
	K	0.36	984
	Ca	0.37	982
	Y	0.39	995

a: ion exchange capacity of the pure-silica MCM-41 is less than 1% compared with same mass of AlMCM-41.

Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns of MCM-41 materials after slurring in doubly