

SAPO-11 및 SAPO-34 분자체 촉매를 이용한 MTO (Methanol-to-Olefin)
반응에서의 물첨가 효과에 관한 연구

김창대, 정석진
경희대학교 공과대학 화학공학과

Studies on the Water Addition Effect of the Methanol-to-Olefin Reaction
Activities using SAPO-11 and SAPO-34 Molecular Sieve Catalysts

Chang-Dae Kim, Suk-Jin Choung
Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University

서론

C₁ 화학은 2000년대 산업의 주를 이루게 될 것으로 보이며, 화석연료를 쓰지 않는 미래의 화공분야에서는 MTG, MTO공정의 연구 및 공정개발이 주 과제가 될 것이다[1]. Methanol을 Gasoline으로 전환시키는 공정(MTG)은 olefin이나 방향족 탄화수소처럼 특정한 탄화수소의 생산수단으로 연구되고 있으며, 뉴질랜드에서는 MTG공정이 상용화 되었다고 한다. 또한 메탄올을 올레핀으로 전환시키는 MTO 공정도 석유화학공업의 원료공급에 탄력성을 부여할 수 있다는 점에서 그 중요성이 점차 증대되고 있다. 본 연구의 최대 문제점은 반응이 olefin 생성에서 멈추지 않고 추가의 반응을 통해 상당량의 paraffin과 aromatic을 생성한다는데 있다. 따라서 최대의 olefin 수율을 얻기 위해서는 aromatization step의 반응을 억제시킬 수 있으나 하는 것에 있다.

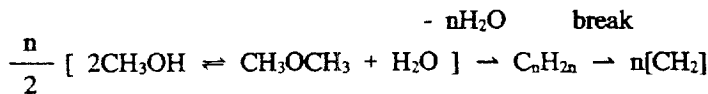


Fig.1 The Reaction Path of Methanol to Olefin

[CH₂] : Aromatic - Paraffin 혼합물의 평균 분자식

Chang[2]에 의하면 light olefin의 선택도를 증진시키기 위해 몇가지 방안을 제시하고 있으며, 또한 분자체 촉매에 반응물인 Methanol을 물에 희석시켜 반응시키면 olefin 선택도가 증진된다고 알려져 있다[3]. 따라서 본 연구에서는 SAPO 계열 촉매에 물을 첨가할 경우 전환율 및 선택도에 어떠한 영향을 미치는가를 살펴 피며, olefin 선택도가 증가한다는 일반적 보고를 검증하여 보고자 한다.

이론

SAPO 분자체는 알루미늄과 인, 그리고 실리콘으로 이루어진 분자체로서 산성을 보이고 산촉매 반응에서 촉매활성이 있다. 즉, SAPO 분자체는 Si,Al,P 주위에 산소로 이루어진 (Si_xAl_yP_z)O₂ 사면체 구조를 가지고 있다[4]. 본 연구에서 사용된 SAPO 분자체는 격자구조 내의 P와 Si 교환정도에 따라 넓은 범위의 촉매 산도를 가질 수 있었고 격자의 양이온을 금속 양이온으로 치환할 경우, 상당한 촉매 산도 (주로 Brønsted 산점)을 변화시킬 수 있음을 정[5],[6]등은 실험적으로 보고하고 있다. 또한 서[7]등은 반응물에 물을 첨가함으로써 강산점을 부분적으로 차

폐시킬 수 있다고 설명하고 있다. 따라서 적절한 양이온 교환방법 및 물의 첨가는 촉매 산도와 산점을 적절하게 변화시켜 MTO의 aromatization 단계를 억제하여 각 조건들에 따른 최대의 olefin 선택성을 높일 수 있는 최적 촉매를 제공하였다.

실험

SAPO-11 촉매는 Union Carbide Co. 의 제품으로 Si/Al mole ratio가 약 0.12인 $(Si_{0.06} Al_{0.49} P_{0.45})O_2$ 이다. Pore size는 0.6 nm이며 Pore volume은 $0.18 H_2O cm^3/g$ 이다. 본 연구에서 제조하려는 Pd/SAPO-11 촉매에서 Pd는 $[Pd(NH_3)_4(NO_3)_2]$ 형태로 SAPO내로 도입된다. Pd/SAPO-11의 제조는 금속 Pd을 이온교환한 후 수차례에 걸쳐 여과, 세척을 하고 110℃에서 6시간 동안 건조시켰으며, 550℃ 공기 흐름하에서 6시간 소성시켜 최종 촉매를 얻었다. 이온교환법에 의한 촉매의 결정성을 알아보기 위해 X선 회절 분석실험을 하여 보았다. 또한 촉매의 산도를 측정하여 보기 위해 NH_3 TPD를 실시하였으며, detector로는 Gow Mac사의 Thermal Conductivity Detector를 사용하였다. 반응기로는 stainless steel 관을 사용하여 소형의 연속 흐름 반응기로 조립하였고, furnace내에 thermocouple을 설치하여 $\pm 5^\circ C$ 범위에서 온도를 제어하였다. 반응물의 주입은 Orion사의 Model 341B Syringe pump를 사용하여 미량씩(1ml/hr)을 주입하여 응축되지 않도록 가열한 상태에서 생성된 시료를 채취, FID로 분석하였다. 이때 Coulmn 으로는 Chromosorb 102을 사용하였다. 또한 각 촉매들의 Water Effect를 살펴보기 위해 Methanol에 증류수를 30, 50, 70 vol. %씩 첨가하여 물 첨가 전,후의 양상을 비교하여 보았다.

결과 및 고찰

1. SAPO 촉매의 반응성

SAPO-11, Pd/SAPO-11, SAPO-34, HZSM-5상에서의 반응 온도에 따른 생성물 분포 결과는 (Fig. 2)에 나타내었다. 저온 영역의 온도 구간을 살펴보면 HZSM-5, SAPO-11, SAPO-34 순으로 높은 전환율을 보이고 있다. 그러나 온도가 고온(500℃)으로 올라감에 따라 SAPO-11, Pd/SAPO-11의 경우가 급격한 전환율의 상승을 보였다.

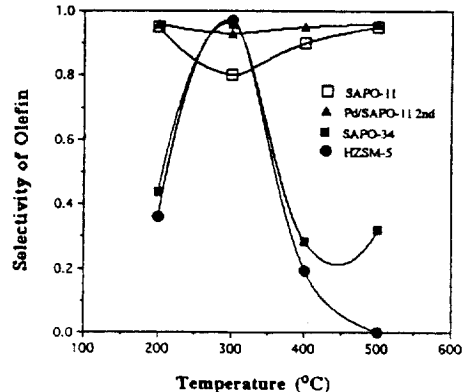
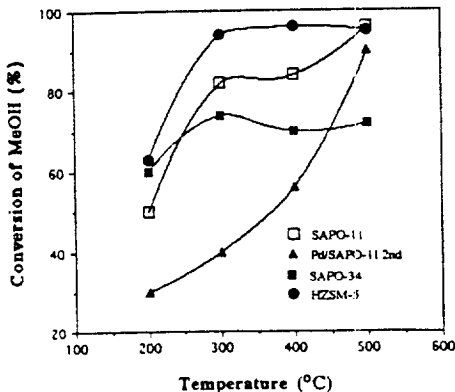


Fig. 2 Methanol % Conversion with Temp. for various Catalysts Fig. 3 C3 Olefin Selectivity with Temp. for various Catalysts

반면, SAPO-34의 경우는 온도가 올라가도 전환율은 거의 일정한 상태를 유지하고 있음이 관찰되어진다. 또한 (Fig. 3)에서 볼 때 SAPO-34, HZSM-5가 저온(300°C)에서 Olefin 선택도가 높다. 그러나 400°C 이상의 고온에서는 Olefin 선택도가 크게 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이는 전환율이 온도에 따라 거의 변화가 없는 것으로 미루어 보아 HZSM-5의 경우, Olefin이 탈수소 고리화 반응등에 의하여 방향족 화합물로 전환되는 것으로 사료되며, C₃ olefin이 C₃ paraffin 및 방향족으로의 전환에 주로 참여하는 것으로 생각되어진다. SAPO-34의 경우는 고온에서 미세 기공으로 인한 탄소 퇴적의 촉매 노화 현상으로 활성이 급격히 저하되는 것으로 보여진다. 또한 SAPO-11 촉매에 Brønsted acid site을 Pd 금속 이온을 이용하여 적절한 산점의 변화를 가함으로써 가장 효율적인 Olefin 선택도를 가진 촉매를 조사하여 보았다. 즉, Pd/SAPO-11 촉매의 이온 교환 정도에 따른 전환율과 Olefin 선택도를 비교하여 볼 때, 이온 교환의 횟수가 증가함에 따라 선택도도 증가함을 볼 수 있다. 그러나 과도한 이온 교환은 적절한 Brønsted acid site를 유지하지 못함으로써 오히려 Olefin 선택도에 있어서 감소하는 경향을 보인다.

2. 물 첨가에 따른 반응성 변화

(Fig. 4)는 반응계가 충분히 정상 상태에 도달하였다고 판단되어질 때 얻은 결과로 반응물에 물을 첨가하면 전환율이 SAPO-34 촉매에서 증가하는 것을 보여주고 있으며, 물을 첨가하기 전의 경우에는 미세 기공의 탄소 침적으로 인해 고온에서 급격한 Deactivation이 일어나는데 반해, 물 첨가 이후에는 촉매의 노화가 저하됨을 보여주고 있다. HZSM-5 촉매의 경우에 있어서도 전환율이 크게 증가하는데 이와같은 결과는 물에 의해 메탄올 전환 반응이 억제되지 않는다는 Anderson[8]의 결과와 매우 잘부합된다. 또한 전환율의 상승효과는 pore에 침적되어 있던 Product에 대한 Water vapor의 증류효과에 기인한 것으로 사료되며, 반응물에 대한 분압의 감소에도 그 원인이 있는 것[2]으로 생각된다. 그러나 (Fig. 5)에서 보듯이 SAPO-11 계열 촉매에 있어서는 앞서의 촉매들과는 달리 약간의 전환율 효과만을 보였을 뿐, (Fig. 4), (Fig. 5)에 나타낸 바와 같이 첨가된 물의 양에 따른 전환율의 변화는 관찰되지 않았다.

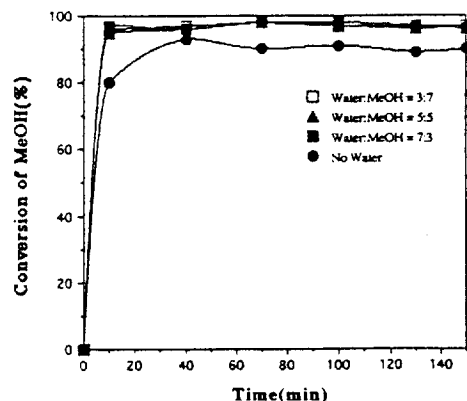
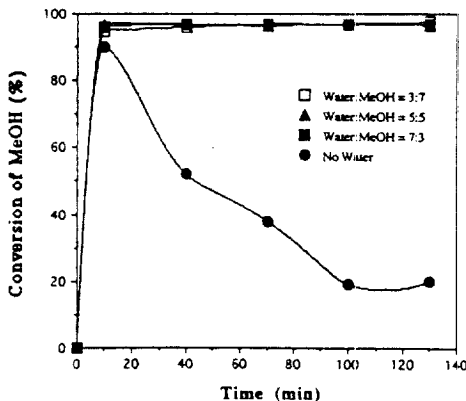


Fig. 4 Water Addition Effect for SAPO-34 at 400°C Fig. 5 Water Addition Effect for SAPO-11 at 400°C

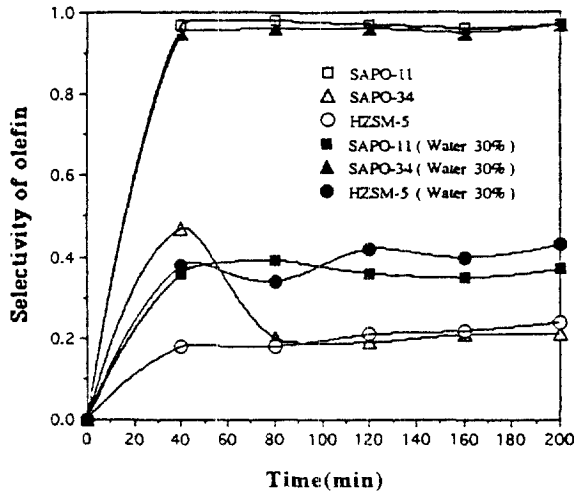


Fig. 6 Comparison of Olefin Selectivity before and after Water Addition for various Catalysts at 400°C

이러한 현상은 실험에 사용된 모든 촉매에서 관찰되었으며 과량의 물을 첨가하여도 전환율에는 영향을 미치지 못하였다. 그러나 과량의 물을 첨가할 경우 선택도에 있어서 SAPO-11과 SAPO-34는 각각 다른 반응을 보였는데 SAPO-34는 전환율과 마찬가지로 물 첨가량의 변화에 따른 선택도 변화가 없었던 반면, SAPO-11의 경우에는 물과 메탄올의 volume percent가 3:7<5:5=7:3의 순서를 보였다. 그러나 SAPO-11에서의 이러한 선택도 증가는 물첨가 이전보다 훨씬 저하된 것임을 감안 할 때, 물의 증가로 선택도가 증가하였다고 말하기는 어려울 것이라 생각 된다. 오히려 (Fig. 6)에 나타낸 바와 같이 물을 첨가하기 이전보다 Olefin 선택도가 감소하였다고 볼 수 있다. 결국 이러한 선택도 감소 현상은 SAPO-11 계열 촉매가 적절한 산 강도 및 산점을 유지하고 있는데 반해, 물이 첨가됨으로써 산점에 물이 흡착되어 부분적으로 차폐효과를 유도하여, 적절한 Brønsted acid site에 변화를 가져오기 때문이라 생각 한다. 그러나, 이러한 가능성은 물을 첨가한 SAPO-11계열 촉매에 대한 산성도와 반응특성에 대한 연구 결과가 뒷받침 되어야 한다고 본다. 따라서, 물의 첨가 효과는 SAPO-34, HZSM-5의 경우에 두드러지게 나타나는데 SAPO-34의 결과는 물 첨가시 Olefin 선택도가 90% 이상으로 증가한다[9]는 일반적인 내용과 거의 일치하고 있으며, HZSM-5 경우 물을 첨가하기 이전보다 2배정도의 olefin 선택도 증가 양상을 보이고 있다.

참고문헌

- [1]. Chen, Garwood and Dwyer, "Shape Selective Catalysis in Industrial Application", Chap. 7, Marcel Dekker, Inc. (1989)
- [2]. Chang et al., J. of Cat., Vol. 85, 499 (1984)
- [3]. J. H. Jeong, J. W. Lee, H. K. Rhee, 화학공학, Vol. 31, No. 3 (1993)
- [4]. Lok et al., US Patent 4,440,871
- [5]. S. J. Choung, J. B. Butt, Appl. Cat., 94, 173 (1990)
- [6]. S. J. Choung, International Symposium on Chem. of Microporous Crystal(CMPC) Extended Abstract, OP. 2, 37, Tokyo, Japan (1990)
- [7]. G. Seo, T. S. Ko, 화학공학, Vol. 28, No. 2 (1990)
- [8]. Anderson et al., J. of Cat., Vol. 61, 477 (1980)
- [9]. J. A. Rabo, Proc. 1st Korea-U.S.A Catalysis Wrokshop, 1987, Seoul