

## 헤테로폴리산 촉매에 의한 탄화수소로의 메탄올 전환반응(I)

홍 성 수\* · 이 호 인

서울대학교 공과대학 공업화학과  
(151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1  
\*부산공업대학 화학공학과  
(608-739) 부산직할시 남구 용당동 산 100  
(1991년 8월 19일 접수)

### Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Heteropoly Acids(I)

Seong-Soo Hong\* and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering,  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Department of Chemical Engineering,  
Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea

(Received August 19, 1991)

### 요 약

탄화수소로의 메탄올 전환반응에 대한 헤테로폴리산 화합물의 역할과 적용성에 관하여 연구하였다. 탄화수소의 수율과 저급 올레핀의 선택도를 높이기 위하여 반응온도, 메탄올 분압 및 접촉시간 등 반응조건의 영향과 촉매의 이온교환 효과를 조사하였다. 그들의 산의 세기는 치환된 금속이온의 종류에 따라 달라졌고, 탄화수소의 수율과 프로판에 대한 프로필렌의 선택도는 상대 금속이온의 전기음성도와 밀접한 관계를 보여주었다. 다른 헤테로폴리산 화합물과는 달리 암모늄염은 상당히 높은 촉매활성과 저급 올레핀에 대한 파라핀의 높은 선택도를 보여 주었다.

**Abstract :** The catalytic performance and availability of heteropoly compounds for the conversion of methanol to hydrocarbons have been studied. The effects of reaction conditions such as reaction temperature, methanol partial pressure and residence time and the effects of ion-exchange of the catalysts were examined for enhancing the yield of hydrocarbons and the selectivity of low olefins. Their acid strength depended on the kind of counter-cation, and the yield of hydrocarbons and the selectivity for propylene to propane were closely related to the electronegativity of the corresponding counter-cations. In contrast to the other heteropoly compounds, the ammonium salt showed a considerably high catalytic activity and a high selectivity for paraffins to low olefins.

## 1. 서 론

1970년대 이후로 두번에 걸친 석유평동에 따른 유가의 상승 이후로 에너지의 다변화 정책의 일환으로서 대체에너지에 대한 관심이 증가하면서 C<sub>1</sub>-화학에 대한 연구가 활발히 진행되었다. C<sub>1</sub>-화학은 메탄올, 합성가스, 포름알데히드와 같은 탄소원자가 하나인 물질로부터 출발해 이루어지는 화학을 일괄해서 부르는 명칭으로서, 얼마전까지만 해도 carbon monoxide chemistry 로 불리어 왔다.

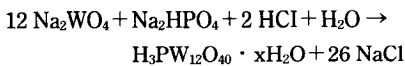
70년대부터 지올라이트 계통의 촉매를 사용한 가솔린합성 공정이 개발되었는데[1~3], 이 공정은 석유 대신에 석탄으로부터 화학물질을 생산하는 것을 가능하게 하였다. Ono 등[4, 5]은 메탄올 전환반응에서 12-텅스토인산과 같은 헤테로폴리산 촉매가 효과적이며, 이것을 구리나 은으로 치환하면 높은 활성을 나타낸다고 보고하였다. 또한 헤테로폴리산은 강한 산점을 지닌 고체산 촉매로서, 여러가지의 산 촉매반응에서 효과적인 촉매로 보고되고 있다[6, 7].

본 연구에서는 메탄올을 원료로 하여 석유화학공업의 기초원료가 되는 저급 올레핀을 합성하는 공정에 사용되는 촉매의 개발을 위해서 고체산 촉매인 헤테로폴리산 촉매를 직접 제조하고, 이 반응에서 촉매의 활성과 선택도를 측정하였다. 또한 반응온도, 접촉시간 및 메탄올 분압이 생성물의 분포에 미치는 영향과 금속이온 및 암모늄이온으로 이온교환시켰을 경우에 생성물에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2. 1. 촉매의 제조

H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · xH<sub>2</sub>O(H<sub>3</sub>PMo)는 Tsigdinos[8]의 제조법에 따라서 MoO<sub>3</sub>와 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로부터, H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · xH<sub>2</sub>O(H<sub>4</sub>SiW)는 Bailly[9]의 제조법에 따라서 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>를 염산과 반응시켜 각각 제조하였다. H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · xH<sub>2</sub>O(H<sub>3</sub>PW)는 Bailly[9]의 제조법에 따라서 아래와 같은 반응식에서 생성되는 헤테로폴리산 침전을 과량의 디에틸에테르로 처리하여 생성되는 제일 아래층을 분리하여 50 °C 에서 건조시킨 다음, 여러번의 재결정을 통하여 제조하였다.



또한 헤테로폴리산염 촉매들은 12-텅스토인산과 금속의 질산염이나 탄산염을 정량비로 섞어서 중류수에 녹인 다음, 60 °C 의 온도에서 교반시키면서 이온교환시킨 다음 50 °C 에서 건조시켜 제조하였다.

### 2. 2. 촉매의 물성 및 산의 세기의 측정

헤테로폴리산은 결정수를 함유한 분자량이 큰 무기전해질이다. 적당한 반응온도를 결정하고 결정수의 양을 측정하기 위하여 열분석을 한 결과, 12-텅스토인산은 80~120 °C 부근에서 결정수의 일부가 떨어져 나가고, 200~300 °C 부근에서 결정수가 거의 이탈되어 무수물 형태의 헤테로폴리산이 되었다. 이것은 문헌[10]의 보고와 잘 일치하였다. 그리고 500 °C 부근에서는 질량의 변화가 거의 없었으나 DTA 의 발열곡선이 나타나는 것을 보아서 Keggin 구조의 파괴가 일어나는 것으로 생각되었다.

헤테로폴리산의 각 구성원의 결합상태를 알아보기 위하여 KBr pellet method 를 이용한 적외선 흡광분석을 행하였다. 헤테로폴리산 및 그들의 염은 Rocchiccioli-Deltcheff 등[11]의 분석결과와 잘 일치하고 있다. 1080 cm<sup>-1</sup>에서 P-O 결합, 985 cm<sup>-1</sup>에서 W=O 결합, 895 cm<sup>-1</sup>에서 두 가지 형태의 W-O-W 결합이 나타났다. 또한 헤테로폴리산 화합물의 Keggin 구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 행한 결과, 저회절각 부근에서 헤테로폴리산 특유의 강한 회절선이 나타났는데, 특히 Keggin 구조의 대표적 특성피크인 2θ=8° 부근에서 최대 강도의 회절선이 있었다.

각 촉매의 표면적은 BET 방법으로 구해졌는데, H<sub>3</sub>

Table 1. Acid Strength of Heteropoly Compounds

compounds	acid strength, H <sub>0</sub>			
	+1.5	-3.0	-5.6	-8.0
H <sub>3</sub> PW	+	+	+	+
AlPW	+	+	+	-
Cu <sub>3</sub> (PW) <sub>2</sub>	+	+	(+)	-
Co <sub>3</sub> (PW) <sub>2</sub>	+	+	-	-
Zn <sub>3</sub> (PW) <sub>2</sub>	+	+	-	-
Mg <sub>3</sub> (PW) <sub>2</sub>	+	(+)	-	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PW	+	+	+	+
H <sub>4</sub> SiW	+	+	+	-
H <sub>3</sub> PMo	+	-	-	-

+, acidic color ; -, basic color ; ( ), vague

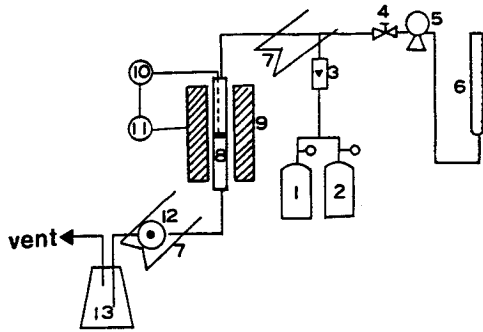


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- |                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. H <sub>2</sub> Bombe | 8. Reactor                 |
| 2. N <sub>2</sub> Bombe | 9. Electric furnace        |
| 3. Flowmeter            | 10. Temperature controller |
| 4. Needle valve         | 11. Relay                  |
| 5. Micropump            | 12. Sampling port          |
| 6. Feed tank            | 13. Condenser              |
| 7. Heating band         |                            |

PW 촉매의 표면적은 5.2 m<sup>2</sup>/g 인데 비해서 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW 촉매의 표면적은 32.0 m<sup>2</sup>/g 으로서 상당히 큰 것을 알 수 있었다. 이것은 Gregg 등[12]에 의한 n-nonane preadsorption method 를 이용한 결과, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW 촉매의 기공분포가 H<sub>3</sub>PW 촉매에 비하여 micropore 및 mesopore 의 비율이 상당히 크므로 표면적이 특이 큰 것으로 생각되었다.

메탄으로부터 탄화수소의 전환반응은 고체산 촉매에 의하여 진행되는 것으로 알려져 있다[13]. 따라서 산의 세기는 이들 반응에 대한 촉매의 활성과 선택도에 미치는 영향이 크다. 본 연구에서는 헤테로폴리산 및 그 염들의 산의 세기를 알아보기 위하여 Hammett 지시약을 사용하여 Hammett acid strength-function H<sub>0</sub> 를 측정하였다[14]. 본 연구에서 사용한 촉매들의 산의 세기는 Table 1 에 나타나있다.

2. 3. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 반응장치가 Fig. 1 에 나타나 있다. 실험은 상압하에서 연속 흐름계를 이용하였으며, 반응기는 스테인레스 강으로 제작하였다. 반응온도의 조절을 위하여 chromel-alumel 열전쌍을 촉매층에

부착시켜 온도조절기로 조절하였다. 메탄올은 micro-pump 와 두개의 needle valve로 공급량을 조절하였고, 반응기의 중심부에 60~80 mesh 크기의 촉매 2g 을 넣고, 반응 전에 20 cc/min 의 유량의 질소기류하에서 2 시간동안 진처리하였다. 접촉시간(W/F)은 촉매의 질량(g)과 전체유속(mol/hr)의 비로서 나타내었다. 반응생성물은 기체크로마토그래프(G. C.)로 분석하였다. G. C. 의 충전물질로서는 Porapak Q 와 Porapak P 를 직렬로 연결시켜 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. H<sub>3</sub>PW, H<sub>3</sub>PMo, H<sub>4</sub>SiW 의 활성비교

H<sub>3</sub>PW, H<sub>3</sub>PMo, H<sub>4</sub>SiW 촉매에 대하여 메탄을 전환 반응을 행하여 그 활성을 Table 2 에 나타내었다. H<sub>3</sub>PMo는 350 °C 이상의 온도에서는 불안정한 상태이므로[6] 300 °C 에서 실험을 행하여 비교하였다. H<sub>3</sub>PMo 촉매는 H<sub>3</sub>PW 촉매와 메탄올의 전환율에 있어서는 큰 차이가 나질 않으나, 탄화수소의 생성량은 거의 절반 밖에 생성되질 않는 것을 볼 수 있다.

Itoh 등[15]에 의하면 메탄을 전환반응은 촉매의 산의 세기의 영향을 많이 받는다고 보고되고 있다. 즉, 메탄올로부터 dimethyl ether 로의 전환반응은 비교적 약한 산점에서도 일어나지만, 어느 정도의 산의 세기를 가져야만 반응의 초기 생성물인 저급 올레핀을 생성시킬 수 있고, 비교적 강한 산점을 지닌 촉매에서는 주로 파라핀계 탄화수소의 생성량이 증가하는 것으로 생각된다. 그리고 Izumi 등[16]에 의하여 H<sub>3</sub>PW 와 H<sub>3</sub>PMo 촉매는 수소이온의 수는 같으나 H<sub>3</sub>PW 의 산의 세기는 H<sub>3</sub>PMo 촉매의 경우보다 훨씬 큰 것으로 보고되고 있고, 본 연구에서 사용한 Hammett 지시약으로 측정된 산의 세기에 있어서도 Table 1 에 나타난 것처럼 H<sub>3</sub>PW 의 산의 세기가 더 큰 것을 알 수 있다. 따라서 산의 세기가 약한 H<sub>3</sub>PMo 는 dimethyl ether 로의 전환반응을 쉽게 일으킬 수 있으나, 파라핀계 탄화수소를 생성시키기에는 곤란한 것으로 생각된다.

한편, H<sub>4</sub>SiW 촉매에서는 H<sub>3</sub>PW 촉매의 경우와 전환율과 생성물의 분포가 거의 비슷한 것을 볼 수 있는데, 이것은 두 촉매의 산의 세기가 거의 비슷한 것으로 보고되고 있고[16], 또한 Hammett 지시약으로 구한 산의 세기는 H<sub>3</sub>PW 촉매가 약간 크지만 H<sub>4</sub>SiW

Table 2. Product Distributions of Heteropoly Acids

catalyst	H <sub>3</sub> PMo	H <sub>3</sub> PW	H <sub>3</sub> PW	H <sub>4</sub> SiW
temperature( °C )	300	300	350	350
W/F(g-cat. hr/mol)	135	135	135	135
product distribution(%)				
CH <sub>3</sub> OH	15.7	10.0	4.8	4.0
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	58.2	26.8	7.5	5.8
hydrocarbons	26.1	63.2	87.7	90.2
conversion	84.3	90.0	95.2	96.2
hydrocarbon distribution(%)				
CH <sub>4</sub>	13.2	5.4	12.4	10.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	25.2	14.4	16.8	15.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.4	1.6	1.8	1.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	19.3	16.8	17.8	17.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.7	14.2	12.0	15.1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5.1	9.0	9.8	7.8
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	15.4	28.6	22.8	23.5
C <sub>5</sub>	10.7	9.5	7.3	8.4

촉매의 수소이온의 수가 많으므로 전체 전환율은 거의 비슷한 것으로 생각된다.

3. 2. 반응조건에 의한 영향

H<sub>3</sub>PW 촉매를 사용하여 각 반응온도에 대한 전체 탄화수소의 수율과 각 탄화수소의 선택도를 Fig. 2에 나타내었다. 전체적인 경향을 보면 반응온도가 증가함에 따라 탄화수소의 생성량은 계속 증가하나, 메탄을 제외한 파라핀계 탄화수소의 선택도는 온도가 증가함에 따라 감소하고, 올레핀계 탄화수소의 선택도는 그다지 크게 변하지 않고 있다. 그리고 275 °C 이하의 온도에서는 dimethyl ether의 선택도가, 다른 높은 반응온도에 비해서 크게 나타나며, 350 °C 이상의 온도에서는 메탄의 생성량이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다.

이렇게 반응온도에 따라서 생성물의 분포가 달라지는 것은 각 온도범위에서 작용하는 반응기구가 서로 다르기 때문으로 생각되는데, 즉 275 °C 이하의 저온에서는 메탄올과 dimethyl ether의 평형반응이 주 반응인데, 이것은 Chang 등[17]이 ZSM-5 촉매에 대하여 메탄올 전환반응을 연구하여 260 °C에서의 주 반응은 dimethyl ether로의 탈수반응으로 보고된 결

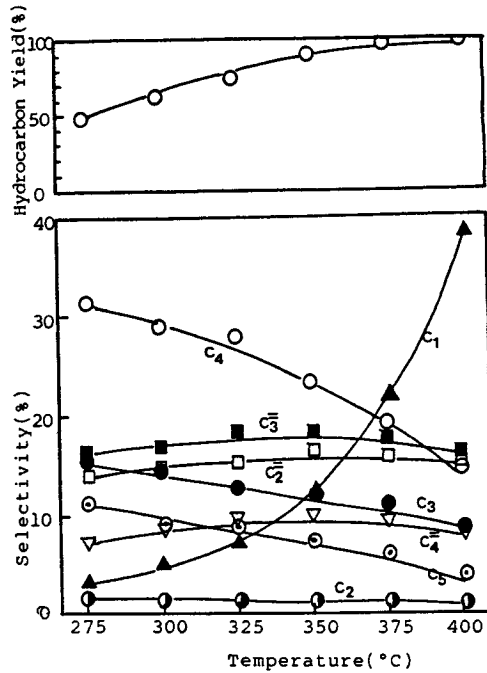


Fig. 2. Effect of reaction temperature on total hydrocarbon yield and hydrocarbon selectivity over H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.  
P<sub>MeOH</sub> : 0.5 atm  
W/F : 135 g-cat · hr/mole

과로 알 수 있다. 그리고 300~350 °C의 온도범위에서는 메탄올과 dimethyl ether의 탄화수소로의 전환반응이 주로 일어나는데, 여기서 파라핀계 탄화수소는 반응온도의 증가에 따라 분해반응이 진행됨으로써 선택도가 점차 감소하는 것으로 생각된다. 그리고 350 °C 이상의 고온에서는 이미 생성된 C<sub>3</sub>~C<sub>5</sub> 파라핀계 탄화수소의 secondary cracking에 의한 메탄의 생성반응이 주로 일어나기 때문으로 생각된다. 따라서 메탄올의 전환반응에서는 주로 300~350 °C에서 반응을 행함으로써 secondary cracking에 의한 메탄의 선택도를 줄일 수 있고, 올레핀의 선택도를 상대적으로 높일 수 있는 것으로 생각된다.

H<sub>3</sub>PW 촉매를 사용하여 메탄올의 전환반응에서 각 탄화수소의 선택도에 대한 메탄올 분압의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 전체적인 경향을 보면 메탄올의 분압이 증가함에 따라서 프로필렌과 부틸렌등의 저급

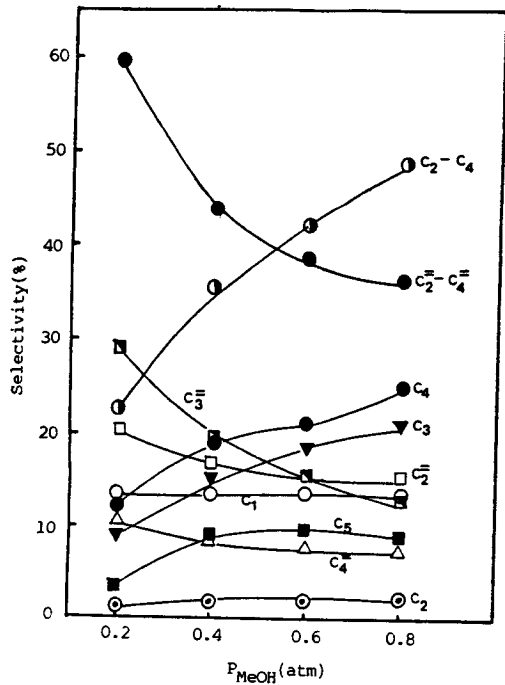


Fig. 3. Effect of partial pressure of methanol on hydrocarbon selectivity over  $H_3PW_{12}O_{40}$ .  
 Reaction temperature :  $350^\circ C$   
 W/F :  $135 \text{ g-cat} \cdot \text{hr/mole}$

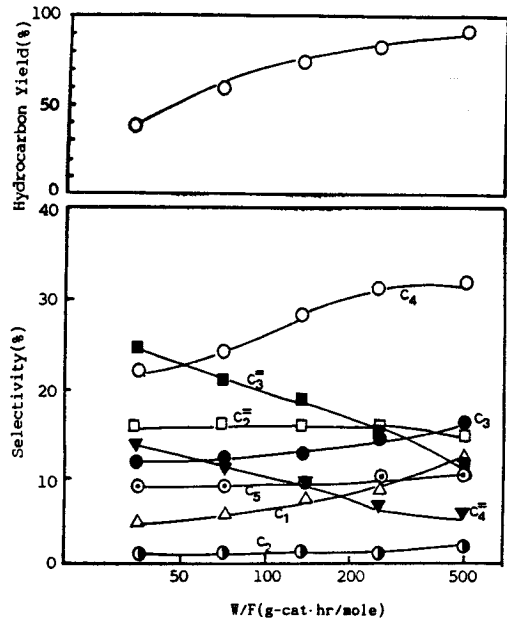


Fig. 4. Effect of residence time on the total hydrocarbon yield and hydrocarbon selectivity over  $H_3PW_{12}O_{40}$ .  
 Reaction temperature :  $325^\circ C$   
 $P_{MeOH} : 0.5 \text{ atm}$

올레핀계 탄화수소의 선택도는 점차 감소하는 반면에 파라핀계 탄화수소의 생성량은 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Chang 등[17]이 메탄올의 분압을 증가시키면 저급 올레핀의 생성량이 감소하는 것을 확인한 결과와 잘 일치하고 있다.

메탄올의 분압이 낮을 경우에는 반응의 초기 생성물로 생각되는 dimethyl ether, 프로필렌 등과 같은 저급 올레핀이 계속적인 반응을 하지 않고, 반응물인 메탄올 대신 오히려 운반기체인 질소와 충돌할 수 있는 기회가 증가함으로써 초기단계의 반응이 주로 진행되므로 저급 올레핀의 생성량이 증가하고, 메탄올의 분압이 증가함에 따라 이들 초기 생성물과 반응물인 메탄올 또는 초기 생성물간에 반응할 수 있는 확률이 증가함으로써 반응의 말기적 생성물인 파라핀계 탄화수소의 생성량이 늘어나는 것으로 생각된다.

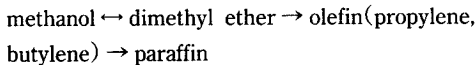
이러한 결과를 놓고 볼 때, 같은 접촉시간이더라도

생성물의 분포는 메탄올 분압의 영향을 크게 받고 있으며, 메탄올의 분압을 낮춤으로써 저급 올레핀의 선택도를 높힐 수 있을 것으로 생각된다.

$H_3PW$  촉매를 사용하여 공간속도를 변화시킴으로써 접촉시간에 따른 탄화수소의 생성량과 생성물중의 탄화수소에 대한 선택도를 구하여 Fig. 4에 나타내었다. 전체적인 경향을 보면 접촉시간이 길어짐에 따라 탄화수소의 생성량은 계속 증가하고, 또한 접촉시간이 늘어남에 따라 프로필렌, 부틸렌 등과 같은 올레핀의 선택도는 감소하고, 파라핀계 탄화수소의 선택도는 대개 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 에틸렌의 선택도는 거의 일정한 것을 볼 수 있고, 메탄의 선택도는 접촉시간이 길어짐에 따라서 조금씩 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 대부분의 메탄올 전환반응에서 나타나는 결과와 잘 일치하고 있다[4, 17]. 여기서  $350^\circ C$  반응온도 대신에  $325^\circ C$ 를 택한 것은,  $350^\circ C$  이상의 온도에서는 메탄의 생성량이

많아지기 때문에 나머지 탄화수소의 선택도를 효과적으로 비교하기 위해서였다.

H<sub>3</sub>PW와 같은 헤테로폴리산 화합물은 극히 적은 표면적에 비해서 메탄을 전환반응에서 아주 높은 활성을 보여주고 있는데, 이것은 극성이 큰 메탄올이 헤테로폴리산의 몸체속으로 쉽게 침투하여 몸체속에서의 반응을 행하기 때문으로 생각된다. 반면에 올레핀과 같이 극성이 강하지 못한 물질은 몸체속으로 침투하질 못하고 고체표면에서 반응을 일으킴으로써, 반응성이 비교적 적은 것으로 알려진 에틸렌은 쉽게 촉매층을 떠나고, 주로 프로필렌이나 부틸렌등의 올레핀이, 메탄올이나 메탄을 전환반응에서 precursor로 알려진 dimethyl ether와 반응하여 안정성이 큰 파라핀계 탄화수소를 생성하는 것으로 생각된다. 그러나, 접촉시간이 길어짐에 따라서 이러한 oligomerization과 경쟁적으로 이미 생성된 파라핀계 탄화수소의 분해반응도 일어나므로 메탄의 생성량이 증가하는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 메탄을 전환반응이 다음과 같은 반응경로를 거쳐서 진행된다는 것을 암시한다.



한편, Ono 등[4]에 의하면 ZSM-5 촉매상에서의 메탄을 전환반응은,

$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{olefin (ethylene)} \rightarrow \text{olefin} + \text{paraffins}$$

의 반응에 따라 진행되고, 특히 에틸렌을 메탄올과 함께 반응시키면 자촉매반응에 의해서 탄화수소의 생성량이 크게 증가한다고 보고하고 있다[18]. 그러나, 본 실험에서는 접촉시간에 따른 에틸렌의 선택도는 거의 일정할 뿐만 아니라 에틸렌의 반응성이 적으므로 위와 같은 에틸렌에 의한 자촉매반응이 일어나지 않는 것으로 생각된다.

또한 H<sub>3</sub>PW 촉매를 사용하여 메탄을 전환반응을 행할 때에는 지올라이트 촉매와는 달리 접촉시간을 크게 증가시키더라도 방향족 화합물의 생성이 거의 일어나지 않는다. 이것은 지올라이트 계통의 촉매가 방향족 화합물을 생성시킬 수 있는 기공의 구조를 가진 반면에 H<sub>3</sub>PW 촉매는 기공의 크기가 상당히 크므로 고리화반응에 필요한 두 개 이상의 산점이 너무 떨어져 있기 때문으로 생각된다. 즉, 기공의 직경이 약 6 Å인 ZSM-5 촉매는 형성선택성 반응에 의해 다량의 방향족 화합물을 생성하나, 기공의 직경이 약 12 Å인 헤

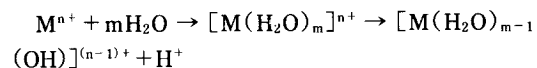
테로폴리산은 ZSM-5에 비하여 2 배 이상의 큰 기공을 갖고 있기 때문에 방향족 화합물을 생성시키기에는 산점의 간격이 너무 멀리 떨어져 있는 것으로 생각된다. 또한, 이러한 방향족 화합물중 polymethyl benzene은 coke deposition에 의한 촉매의 비활성화의 원인으로 알려져 있는데[19], H<sub>3</sub>PW 촉매를 장시간 사용하여도 활성이 크게 줄어들지 않는 것은 방향족 화합물이 거의 생성되지 않음으로써 polymethyl benzene의 생성이 불가능하기 때문으로 생각된다.

### 3. 3. 치환된 금속양이온의 영향

12-텅스토탄산 촉매의 양성자 대신 금속이온으로 치환시킨 헤테로폴리산염 촉매들의 접촉시간에 따른 탄화수소의 생성량을 Fig. 5에 나타내었고, Fig. 6에서는 생성물중 프로필렌/프로판의 선택도를 나타내었다.

전체적인 경향을 보면 금속이온으로 치환된 헤테로폴리산염 촉매상에서도 접촉시간이 길어짐에 따라서 탄화수소의 생성량은 서로 차이를 보이고 있으며, AIPW > Cu<sub>3</sub>(PW)<sub>2</sub> > Co<sub>3</sub>(PW)<sub>2</sub> > Zn<sub>3</sub>(PW)<sub>2</sub> > Mg<sub>3</sub>(PW)<sub>2</sub>의 순서로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 또한, 프로필렌/프로판의 생성비는 오히려 Mg<sub>3</sub>(PW)<sub>2</sub> > Zn<sub>3</sub>(PW)<sub>2</sub> > Co<sub>3</sub>(PW)<sub>2</sub> > Cu<sub>3</sub>(PW)<sub>2</sub> > AIPW의 순서로 낮아지는 것을 볼 수 있다.

헤테로폴리산염 촉매에서 이온교환된 금속에 따라서 서로 다른 경향을 보이는 것으로 보아서 메탄을 전환반응과 같은 고체산 촉매반응에서의 활성점은 금속의 양이온이라는 Niiyama 등[20]의 연구결과와 잘 일치하고 있다. 또한, 메탄을 전환반응과 같은 고체산 촉매반응에서의 촉매의 활성은 촉매의 산의 세기와 밀접한 관계가 있으며, 헤테로폴리산의 산의 세기는 헤테로폴리산을 금속이온으로 치환시킴에 따라서 변한다고 보고되고 있다[21]. Niiyama 등[20]은 헤테로폴리산염 촉매들은 H<sub>2</sub>O가 존재하는 경우에 다음과 같이 양성자를 형성한다고 보고하고 있다.



메탄을 전환반응은 다량의 H<sub>2</sub>O가 생성되는 반응이고, 물로 전처리하면 초기활성이 크게 증가하므로 본 연구에서 사용한 전처리 조건에서는 위와 같은 형태로 산점이 형성될 것으로 생각된다. 또한 Mamoru Ai[22]에 의하면 헤테로폴리산에 NH<sub>3</sub>를 흡착시켜본

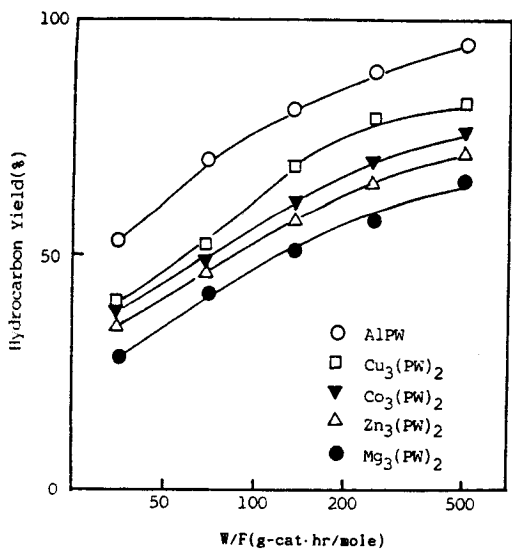


Fig. 5. Total hydrocarbon yield vs. residence time over various tungstophosphates.  
Reaction temperature : 350 °C  
P<sub>MeOH</sub> : 0.5 atm

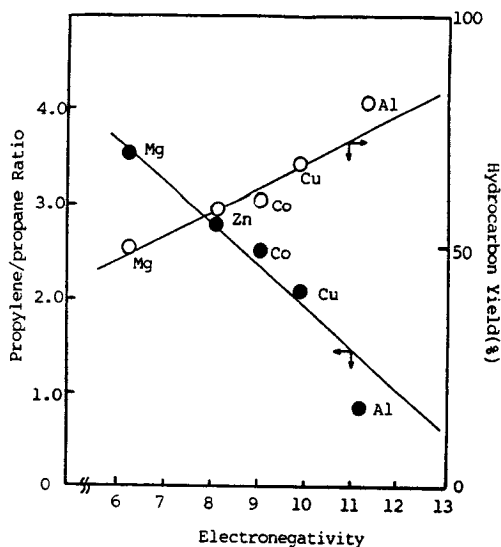


Fig. 7. Effect of electronegativity on propylene/propane ratio and total hydrocarbon yield over various tungstophosphates.  
Reaction temperature : 350 °C  
P<sub>MeOH</sub> : 0.5 atm  
W/F : 135 g-cat. hr/mole

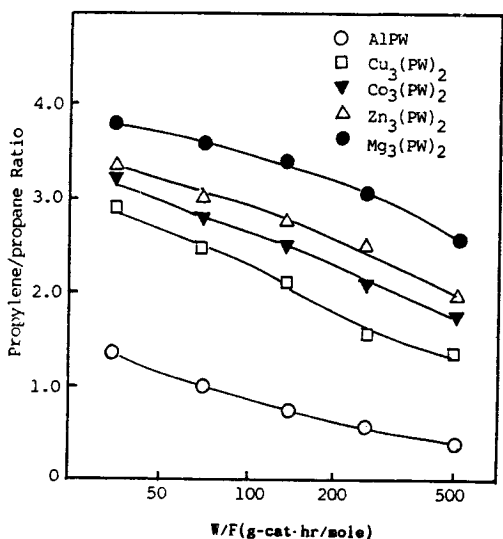


Fig. 6. Propylene/propane ratio vs. residence time over various tungstophosphates.  
Reaction temperature : 350 °C  
P<sub>MeOH</sub> : 0.5 atm

결과, 촉매의 산의 세기는 치환된 금속이온의 전기음성도와 밀접한 관련이 있다고 보고하고 있다. 따라서 금속이온의 전기음성도가 크면 클수록 주위의 물분자와 음이온을 강하게 끌어당김으로써 보다 강한 산점을 형성하게 된다. 실제로 Hammett 지시약으로 헤테로폴리산염 촉매의 산의 세기를 구한 Table 1에서 나타난 결과와, 치환된 금속이온의 전기음성도의 순서가 서로 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 7에 치환된 금속이온의 전기음성도[23]와 탄화수소의 생성량 및 프로필렌/프로판 생성비와의 관계를 나타내었다. 또한, 반응에서 생성되는 탄화수소의 분포에서 C<sub>2</sub> 화합물은 에틸렌이 대부분이고, C<sub>4</sub> 화합물은 이소부탄이 대부분을 차지하였다. 그러나 프로필렌과 프로판의 선택도는 반응조건과 사용하는 촉매에 따라서 민감하게 변화였고, 보다 강한 산점을 지닌 촉매에서는 수소이동에 의해서 프로필렌보다는 프로판의 생성량이 증가하였다[24]. 따라서 그림에서 보는 것처럼 금속이온의 전기음성도가 클수록 보다

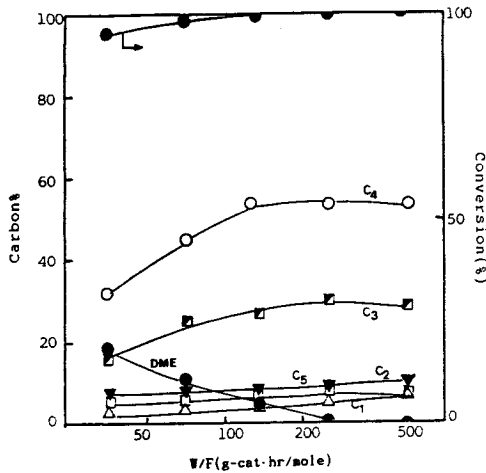


Fig. 8. Effect of residence time on methanol conversion over  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .  
Reaction temperature :  $350^\circ\text{C}$   
 $P_{\text{MeOH}}$  : 0.5 atm

강한 산점이 형성될 것으로 생각되므로 탄화수소의 생성량은 더욱 증가하고, 프로필렌/프로판의 생성비는 감소하게 된다.

### 3. 4. 치환된 암모늄이온의 영향

Fig. 8 에  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}$  촉매를 사용하여 메탄올 전환 반응을 행하였을 경우의 접촉시간에 따른 생성물의 분포를 나타내었다. 여기서 각 탄화수소의 수율은 파라핀 및 올레핀계 탄화수소를 합친 것이다. 그림에서 보듯이 암모늄염 촉매는 다른 헤테로폴리산 촉매보다 아주 뛰어난 활성을 보여주고 있고, 생성물의 분포에 있어서는 Fig. 9 에서 보듯이 순수한  $\text{H}_3\text{PW}$  촉매에 비해서 파라핀계 탄화수소의 생성량이 크게 증가한 것을 볼 수 있다.

암모늄이온으로 치환된  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}$  촉매는 다른 헤테로폴리산과는 다른 구조를 갖고 있는 것으로 알려져 있는데[24], 이 촉매는 micropore 및 mesopore 의 비율이 크기 때문에 표면적이 상당히 크다. 또한 Hayashi 등[25]은 헤테로폴리산 음이온( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ )을 연결하고 있는  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  양이온에서  $350^\circ\text{C}$  정도의 온도에서는 암모늄이온에 의해서 물분자와 양성자가 치환된 형태로 존재하여 암모늄이온의 수소원자가 한

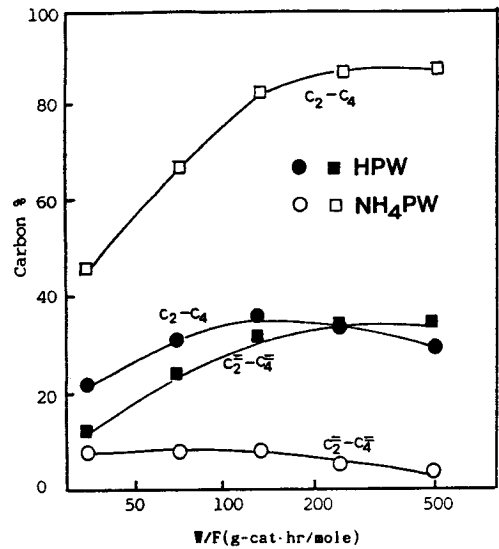


Fig. 9. Some product distributions of methanol conversion over  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .  
Reaction temperature :  $350^\circ\text{C}$   
 $P_{\text{MeOH}}$  : 0.5 atm

개 또는 그 이상이 헤테로폴리산 음이온의 산소원자와 수소결합을 형성하고 있다고 보고하고 있다. 따라서 암모늄이온의 수소원자가 산점으로 작용하고, 이 산점의 세기는 다른 헤테로폴리산염 촉매들보다 훨씬 강할 것으로 생각된다. 실제로 Hammett 지시약에 의해서 구한 산의 세기에서도 강한 산의 세기를 나타내고 있다. 따라서 이러한 강한 산점에서는 수소이동이 촉진됨으로써 파라핀계 탄화수소의 생성량이 증가할 것으로 생각된다.

또한 Hayashi 등[25]은 암모늄염의 탄화수소에 대한 흡착 특성을 조사한 결과, 포화탄화수소와는 강하게 화학흡착하지 않으나 불포화탄화수소와는 강하게 흡착한다고 보고하고 있다. 따라서 불포화탄화수소인 올레핀계 탄화수소는 강하게 화학흡착을 한 후, 그들의 이중결합의 부분절단에 의해서 단일결합을 형성한 다음 쉽게 탈착되므로 파라핀계 탄화수소의 생성량이 크게 증가하는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 성질과  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}$  촉매는 다른 헤테로폴리산 촉매에 비해서 비교적 강한 산점을 지니고 있으므로 메탄올 전환반응에서 아주 높은 활성을 보여줄 뿐만



아니라 강한 산점에서 주로 생성되는 파라핀계 탄화수소의 선택도가 크게 증가하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

헤타로폴리산 및 금속이온과 암모늄이온으로 치환시킨 헤타로폴리산염 촉매를 사용하여 메탄을 전환 반응을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 메탄을 전환반응에서 탄화수소의 생성은 비교적 강한 산의 세기를 지닌 H<sub>3</sub>PW, H<sub>4</sub>SiW 촉매에서 크게 나타났다.

2) 온도에 따른 생성물의 분포는 저온에서는 dimethyl ether 가 생성되었고, 고온에서는 secondary cracking 에 의해서 메탄이 주로 생성되었다.

3) 메탄올의 분압이 낮을수록 저급 올레핀의 선택도가 증가하였고, 접촉시간이 길어짐에 따라서 프로필렌과 부틸렌의 선택도는 감소하였고, 파라핀계 탄화수소의 선택도는 증가하였다.

4) 금속이온으로 치환시킨 촉매에서는 금속이온의 전기음성도가 커짐에 따라서 탄화수소의 생성량은 증가하였고, 프로필렌/프로판의 선택도는 감소하였다.

5) 암모늄이온으로 치환된 촉매는 활성이 매우 좋았고, 파라핀계 탄화수소가 생성물의 대부분을 차지하였다.

#### 감 사

이 논문은 1990 년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
2. U. S. Patent 3, 856,872, December 24, 1974.
3. U. S. Patent 3, 856,871, December 24, 1974.
4. Y. Ono and T. Mori, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*

- I*, **77**, 2209(1981).
5. Y. Ono, T. Baba, J. Sakai, and T. Keii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 400(1981).
6. M. Otake and T. Oneda, *Shokubai*, **18**, 169(1976).
7. M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, and Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 31(1979).
8. G. A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 267(1974).
9. J. C. Bailly, *Inorg. Synth.*, **1**, 132(1939).
10. S. F. West and L. F. Audrieth, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1069(1955).
11. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvent, and R. Frank, *Spectrochimica Acta*, **32 A**, 587(1978).
12. S. J. Gregg and M. M. Tayyab, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**, 348(1978).
13. Y. Ono, *Ind. J. of Tech.*, **21**, 335(1983).
14. K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Academic Press, New York, p.12, 1970.
15. H. Itoh, C. V. Hidalgo, T. Hitori, M. Niwa, and Y. Murakami, *J. Catal.*, **85**, 521(1984).
16. Y. Izumi, R. Hasebs, and K. Urabe, *ibid.*, **84**, 402 (1983).
17. C. D. Chang, W. H. Lang, and R. L. Smith, *ibid.*, **56**, 169(1979).
18. W. W. Kaeding and S. A. Butter, *ibid.*, **61**, 155 (1980).
19. R. A. Rajadhyakasha and J. R. Anderson, *ibid.*, **63**, 510(1980).
20. H. Niiyama, Y. Saito, and E. Echigoya, Proc. of 7th Int. Cong. on Catalysis, p.1416, 1980.
21. M. Misono, Proc. of 4th Int. Conf. Chem. and Uses of Molybdenum, p.289, 1982.
22. M. Ai, *J. Catal.*, **71**, 88(1981).
23. K. Tanaka, A. Ozaki, and K. Tamura, *Shokubai*, **6**, 262(1964).
24. H. Hayashi and J. B. Moffat, *J. Catal.*, **81**, 65 (1983).
25. H. Hayashi and J. B. Moffat, *ibid.*, **83**, 192(1983).