

헤테로폴리산 촉매에 의한 탄화수소로의 메탄올 전환반응(II)

홍성수* · 임기철** · 이호인

서울대학교 공업화학과
*부산공업대학 화학공학과
**과학기술정책연구소

(1993년 1월 18일 접수, 1993년 4월 12일 채택)

Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Heteropoly Acids(II)

Seong-Soo Hong,* Ki-Chul Lim,** and Ho-In Lee

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

*Dept. of Chemical Engineering,
Pusan National University of Technology, Pusan, 608-739, Korea

**Science and Technology Policy Institute,
P. O. Box 255, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received January 18, 1993, Accepted April 12, 1993)

요 약: 메탄올 전환반응에서, 헤테로폴리산 화합물의 산특성이 촉매활성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 구리로 치환된 12-텅스토인산 촉매를 수소로 전처리하면 메탄올의 전환율과 프로판에 대한 선택도가 증가하였으며, 알루미늄이온으로 치환된 12-텅스토인산 촉매에서는 물로 전처리하면 산의 세기가 증가하였다. 반응물에 첨가된 물은 메탄올의 전환율을 감소시켰고, 전처리온도는 메탄올의 전환율에는 영향을 미치지 않았으나, propylene/propane의 생성비에는 영향을 미쳤다. 알루미늄이온에 의해 부분적으로 이온교환된 여러가지의 12-텅스토인산염들은 알루미늄이온의 치환정도에 따라 서로 다른 촉매활성을 보여주었다.

Abstract: In the conversion of methanol, the effect of acidic property of heteropoly compounds on the catalytic activity was investigated. The pretreatment of Cu-exchanged 12-tungstophosphoric acid with hydrogen enhanced both the selectivity for propane and the conversion of methanol, and the pretreatment of Al-exchanged 12-tungstophosphoric acid with water enhanced the acid strength of the catalyst. The water added into the reactant decreased the conversion of methanol, while the pretreatment temperature did not affect it but the propylene/propane ratio. Various partially-substituted Al salts of 12-tungstophosphoric acid showed different catalytic activities depending on the degree of Al-substitution.

1. 서 론

1976년 미국의 Mobil사에서 ZSM-5 촉매를 사용

하여 메탄올로부터 가솔린을 합성하는 공정을 개발한 이후로 이 반응에 대한 많은 연구가 진행되었다 [1-3].

메탄올 전환반응은 지올라이트 계통의 촉매이외에도 강한 산점을 지닌 고체물질에 의해서 진행되는 것으로 알려져 있다[4]. 헤테로폴리산은 강한 산점을 지닌 고체산 촉매로서 많은 촉매반응에 사용되고 있으며[6-8], 특히 Ono 등[5]은 12-텅스토인산이 메탄올 전환반응에서 효과적인 촉매라고 보고하였다.

헤테로폴리산이나 금속이온이 치환된 헤테로폴리산염들은 아주 작은 표면적을 가짐에도 불구하고, 산촉매반응에서 매우 높은 활성을 보이는 촉매로 알려져 있는데, 이는 물, 알코올 또는 피리딘과 같은 극성물질이 촉매의 몸체 속으로 흡수되어 촉매의 표면뿐만 아니라 촉매의 몸체 전체에서 반응이 일어날 수 있기 때문이다. 즉, 헤테로폴리산 촉매에서의 반응은 반응물의 극성에 따라서 표면형 반응과 몸체형 반응이 존재하는데, 몸체형 반응에서는 촉매의 활성은 산의 세기에 비례하며, 표면형 반응에서는 산의 세기보다는 소성온도와 반응온도의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다[9].

본 연구에서는 12-텅스토인산 촉매의 수소이온을 알루미늄이온 또는 구리이온으로 치환시킨 촉매를 제조한 후, 이를 사용하여 메탄올로부터 탄화수소의 전환반응을 행하였다. 촉매제조시의 전처리 조건, 소성온도 및 반응물중의 물에 따른 산의 세기의 변화와, 이것이 생성물의 분포에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

12-텅스토인산은 문헌의 제조법에 따라서 행하였고[10], 금속염은 12-텅스토인산 20g을 증류수에 용해시키고, 12-텅스토인산의 수소이온(H^+)과 치환될 금속이온의 양을 기준으로 하여 계산된 양의 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 를 첨가한 다음, $60^\circ C$ 에서 충분히 교반시키면서 이온교환을 행한 후에 $50^\circ C$ 에서 건조시켜 제조하였다. 또한 12-텅스토인산의 알루미늄염을 제조할 때에는 이온교환되는 정도를 변화시켜 $AlH_5(PW_{12}O_{40})_3$, $Al_2H_3(PW_{12}O_{40})_3$, $AIPW_{12}O_{40}$ 의 형태로 만들 수 있는데, 이 때 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 의 양을, 치환되는 수소이온에 대한 당량비로 공급하였다. 제조된 촉매는 XRD 및 IR로 확인한 결과, 헤테로폴리산 구조인 Keggin 구조를 가지고 있었다. 또한, 제조된 촉매들의 산의 세기를 알아보기 위하여 Hammett 지시약을 사용하여 Hammett acid strength function, H_a 를 측정하였다.

실험은 상압하의 흐름계에서 수행하였으며, 생성물의 분석은 기체크로마토그래프를 이용하였고, 충전물로는 Porapak Q와 Porapak P를 직렬로 연결하여 사용하였다. 본 연구에서 사용한 실험 장치는 전보[11]에 상세하게 보고되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리의 효과

금속이온으로 치환된 헤테로폴리산염 촉매중에서 수소에 의해 비교적 쉽게 환원되는 성질을 가진 $Cu_3(PW)_2$ 촉매와 전기음성도가 가장 큰 AIPW 촉매를 선정하여, 전처리과정에서 수소, 질소 그리고 H_2O 로 전처리하였을 경우, 그 영향을 조사하였다. 전처리방법으로서는 $300^\circ C$ 에서 질소와 수소를 25cc/min의 유속으로, $H_2O(l)$ 를 2cc/hr의 유량으로 각각 공급하면서 2시간 동안 행하였으며, 그 결과를 Fig. 1~4에 나타내었다.

전체적인 경향을 보면 AIPW 촉매에서는 H_2O 로 전처리하면 탄화수소수율로 표시한 초기활성이 질소

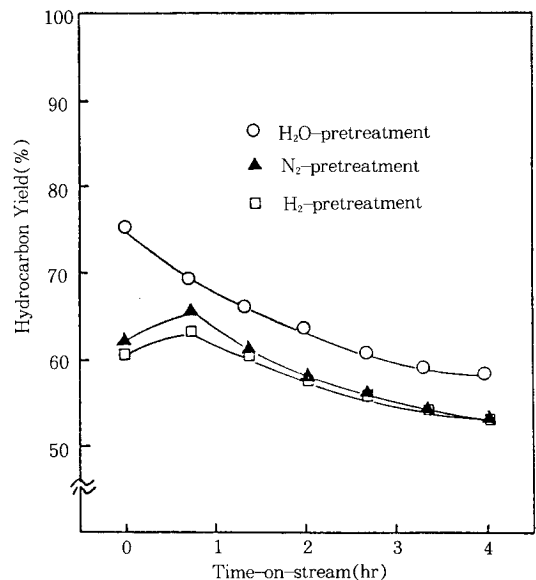


Fig. 1. Total hydrocarbon yield vs. time-on-stream on pretreatment effect of $AIPW_{12}O_{40}$.

Reaction temperature : $325^\circ C$

P_{MeOH} : 0.5 atm

W/F : 160 g-cat. hr/mole

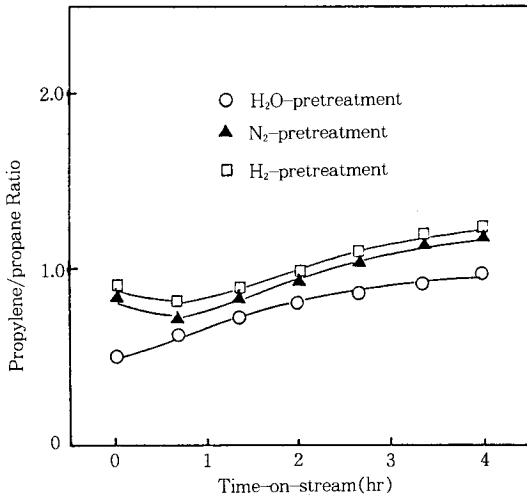


Fig. 2. Propylene/propane ratio vs. time-on-stream on pretreatment effect of $AlPW_{12}O_{40}$.
 Reaction temperature : 325°C
 P_{MeOH} : 0.5 atm
 W/F : 160 g-cat. hr/mole

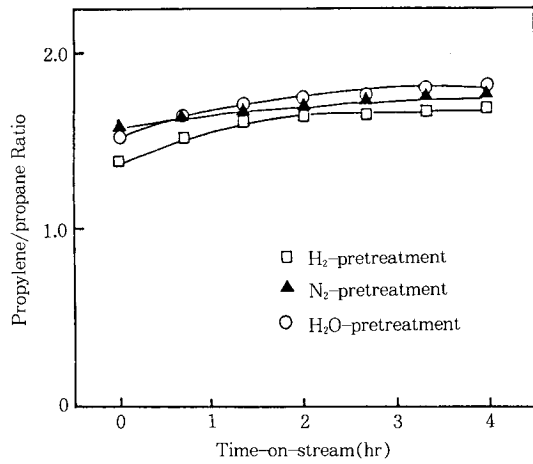


Fig. 4. Propylene/propane ratio vs. time-on-stream on pretreatment effect of $Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$.
 Reaction temperature : 325°C
 P_{MeOH} : 0.5 atm
 W/F : 160 g-cat. hr/mole

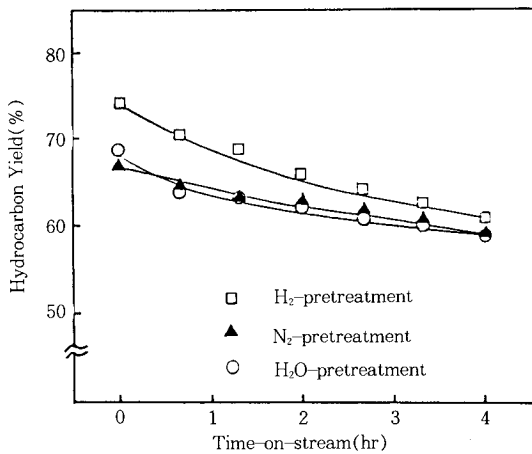
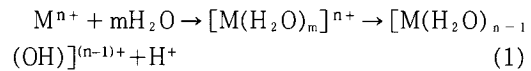


Fig. 3. Total hydrocarbon yield vs. time-on-stream on pretreatment effect of $Cu_3(PW_{12}O_{40})_2$.
 Reaction temperature : 325°C
 P_{MeOH} : 0.5 atm
 W/F : 160 g-cat. hr/mole

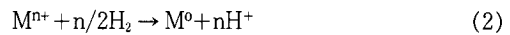
나 수소로 처리한 경우보다 크며, 질소나 수소로 전처리한 경우에는 최대값을 보이다가 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 propylene/propane의 생성비는 H_2O

로 전처리하면 질소나 수소로 전처리한 경우보다 낮은 값을 보이면서 반응시간에 따라 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 반면에 $Cu_3(PW)_2$ 촉매에서는 수소로 전처리하면 초기활성이 질소나 H_2O 로 전처리한 경우보다 크게 나타나고, H_2O 로 전처리하면 질소로 전처리하는 경우와 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 헤테로폴리산염들의 활성점인 금속 양이온에서의 산점의 형성과정을 보면 Niiyama 등 [12]에 의해 제안된



와 Baba 등[13]이 주장한



등이 있는데, AlPW 촉매는 Fig. 1에서 보는 것처럼 H_2O 로 전처리하면 초기활성이 최대값을 보인다. 알루미늄이온은 수소에 의해서 쉽게 환원되지 않는 성질을 갖고 있어서 식(2)의 반응보다는 식(1)의 반응에 의하여 산점이 형성되어지는 것으로 보여지며, 또한 알루미늄이온의 전기음성도가 상당히 크므로 주위의 물분자와 음이온을 끌어당기는 힘이 매우 강하다. 따라서 H_2O 로 전처리한 경우가 질소나 수소로 전처리한 경우보다 초기활성이 높게 나타나는 것으로 생

Table 1. Acid Strength of $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$ on Some Pretreatment Conditions

pretreatment condition	acid strength, H_a			
	+1.5	-3.0	-5.6	-8.0
H_2O -pretreatment	+	+	+	+
H_2 -pretreatment	+	+	+	-
N_2 -pretreatment	+	+	+	-

각된다. 한편 Fig. 2에서는 H_2O 로 전처리한 경우에 propylene/propane의 생성비율이 초기에 가장 낮은 것을 볼 수 있는데, 이것은 보다 강한 산점을 지닌 촉매에서는 hydrogen-transfer가 잘 일어나서 propylene보다 propane의 생성량이 증가한다는 Hayashi 등[14]의 보고와 잘 일치하고 있다. 또한, Table 1에서 보는 것처럼 H_2O 로 전처리한 촉매에서 산의 세기가 가장 큰 것으로 보아 AIPW 촉매는 Niiyama 등이 제안한 식(1)에 의해서 산점의 형성이 촉진되는 것으로 생각된다.

반면에 $\text{Cu}_3(\text{PW})_2$ 촉매에서는 Fig. 3에서 나타난 것처럼 수소로 전처리하면 초기활성이 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 구리이온이 수소에 의해서 용이하게 환원되는 성질을 갖고 있기 때문으로 생각된다[13]. Fig. 4에서 보이는 것처럼, $\text{Cu}_3(\text{PW})_2$ 촉매를 수소로 전처리한 경우에 propylene/propane의 생성비율이 낮은 이유는, AIPW 촉매를 H_2O 로 전처리했을 때 propylene/propane의 생성비율이 낮은 이유와 같은 맥락으로 논의되어 진다. 즉, $\text{Cu}_3(\text{PW})_2$ 촉매의 경우는 H_2O 보다는 수소에 의한 전처리가 더 효율적임을 암시한다. 또한 Table 2에서 보는 것처럼 $\text{Cu}_3(\text{PW})_2$ 를 수소로 전처리할 때, AIPW 촉매의 경우와는 달리 산의 세기가 증가하는 것으로 보아 식(2)에 의해서 산점의 형성이 촉진되는 것으로 생각된다. Table 2에서 (+)로 표시한 것은 해당 H_a 에서 지시약에 아주 약하게 반응한다는 것을 나타낸다.

Table 2. Acid Strength of $\text{Cu}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ on Some Pretreatment Conditions

pretreatment condition	acid strength, H_a			
	+1.5	-3.0	-5.6	-8.0
H_2 -pretreatment	+	+	+	-
H_2O -pretreatment	+	+	+	-
N_2 -pretreatment	+	+	(+)	-

3. 2. 반응물중의 H_2O 의 영향

일반적으로 헤테로폴리산염 촉매들의 산으로서의 특성은 물과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다 [12]. 따라서 본 연구에서는 AIPW 촉매상에서 반응물인 메탄올과 함께 20mole%의 물을 계속적으로 주입하고 그 영향을 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 전체적인 경향을 보면, H_2O 를 반응물과 함께 사용하면 전체탄화수소의 생성량은 줄어들고, propylene/propane의 생성비는 증가하는 것을 볼 수 있다.

헤테로폴리산의 산촉매로서의 반응은 반응물의 성질에 따라서 표면반응(surface reaction)과 몸체반응(bulk reaction)으로 진행되는 것으로 알려져 있고 [14], Baba 등[13]에 의하면 표면반응으로 진행되는 것으로 알려져 있는 cis-2-butene의 이성질화반응이나 o-xylene의 이성질화반응에서는 수증기 형태로 첨가된 물은 헤테로폴리산에 존재하는 proton의 self diffusion을 촉진시킴으로써 헤테로폴리산의 산점의 형성에 기여하는 것으로 알려져 있다.

그러나 메탄올 전환반응은 반응물인 메탄올의 극성으로 인하여 주로 몸체반응으로 진행될 뿐만 아니라 [4], 다량의 H_2O 가 반응도중에 생성된다. 또한 Ai [15]에 의하면 몸체반응으로 진행되는 산촉매반응에

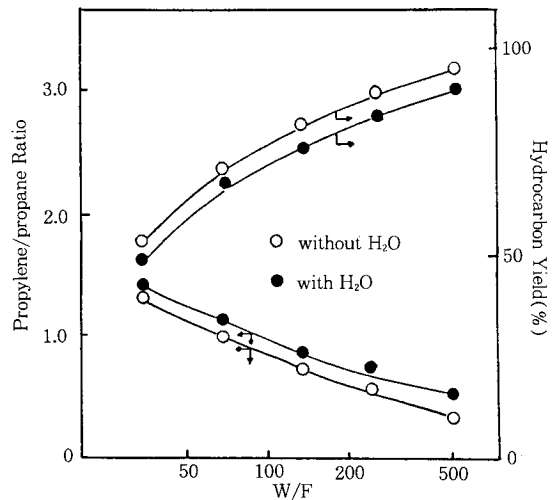


Fig. 5. Effect of residence time on propylene/propane ratio and total hydrocarbon yield over $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$.

Reaction temperature : 350°C

P_{MeOH} : 0.5 atm

서는 feed중의 H₂O는 반응을 촉진시키지 못하는 것으로 보고되고 있고, 본 연구에서도 반응도중에 생성되는 다량의 H₂O가 오히려 반응물인 메탄올과 촉매와의 접촉기회를 감소시킴으로써 탄화수소의 생성량이 줄어들고, 또한 반응물인 메탄올의 촉매표면에서의 분압을 감소시키는 효과를 가져옴으로써 반응의 초기생성물인 propylene의 선택도를 증가시키는 것으로 생각된다.

3. 3. 전처리온도의 영향

메탄올 전환반응에서 활성이 가장 큰 AIPW 촉매를 택하여 전처리과정에서 전처리온도를 변화시키면서 메탄올의 전환율과 propylene/propane의 생성비를 비교하여 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다.

전체적인 경향을 보면, 메탄올의 전환율은 그다지 큰 차이가 나질 않으나, propylene/propane의 생성비는 전처리온도가 낮아질수록 증가하는 것을 볼 수 있다. Hayakawa 등[16]에 의하면 몸체반응으로 진행되는 반응에서는 전처리를 행하는 동안에 결정수의 제거에 의하여 2차구조가 변화하더라도 반응도중에 쉽게 재배열됨으로써 처음의 구조를 다시 갖게 되고, 특히 반응도중에 물이 생성되는 반응에서는 이러한 재배열이 아주 용이하게 이루어지므로 전처리온도는 촉매의 활성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보고하고 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 메탄올 전환반응은 몸체반응으로 주로 진행되는 것으로 알려져 있고, 다량의 물이 반응도중에 생성되므로 소성온도를 변화시키더라도 전체전환율은 그다지 변하지 않을 것으로 생각된다.

그러나 propylene이나 propane은 메탄올과 달리 비교적 극성이 작은 물질들이므로 촉매의 몸체속으로 쉽게 침투하질 못하고, 촉매표면 근처에서 반응을 행함으로서 주로 표면에 존재하는 산점의 세기의 영향을 많이 받을 것으로 생각된다. 실제로 Hayakawa 등[16]은 cis-2-butene의 이성질화반응과 같은 표면반응은 전처리온도에 따라서 촉매의 활성이 크게 변화한다고 보고하였고, Matsuda 등[17]은 전기음성도가 비교적 큰 금속이온으로 치환된 헤테로폴리산 금속염 촉매에서는 Lewis산점이 counter cation상에 존재하고 있으며, 소성온도를 증가시키면 주위의 물 분자와 반응하여 protonic acid site를 형성한다고 보

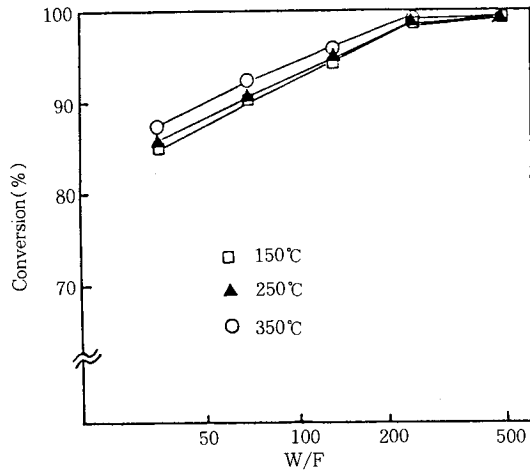


Fig. 6. Total conversion vs. residence time on pre-treatment temperature effect of AIPW₁₂O₄₀. Reaction temperature : 350°C P_{MeOH} : 0.5 atm

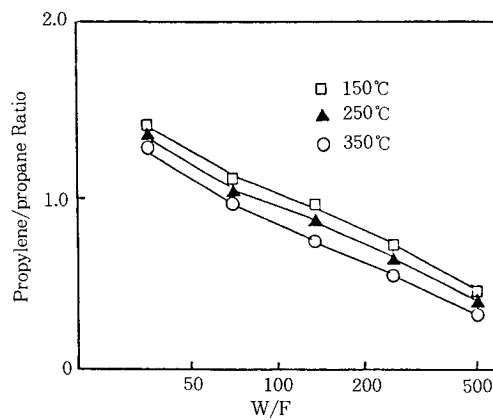


Fig. 7. Propylene/propane ratio vs. residence time on pretreatment temperature effect of AIPW₁₂O₄₀. Reaction temperature : 350°C P_{MeOH} : 0.5 atm

고하고 있다. 또한 소성온도에 따른 AIPW 촉매의 산의 세기의 변화를 Hammett 지시약으로 구하여 Table 3에 나타내었다. 이 표에서 나타나는 것처럼 전처리온도가 높아질수록 산의 세기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 알루미늄이온으로 치환된 촉매에서는 전처리온도가 증가할수록 보다 강한 산의 세기를 가진 산점이 형성되므로 propylene의 선택도는 낮

Table 3. Acid Strength of $\text{AlPW}_{12}\text{O}_{40}$ on Some Pretreatment Temperatures

pretreatment temperature (°C)	acid strength, H_0			
	+1.5	-3.0	-5.6	-8.0
150	+	+	-	-
250	+	+	+	-
350	+	+	+	-

아지는 것으로 생각된다. 실험에 사용한 헤테로폴리산 촉매를 대상으로 열분석을 행한 결과 80°C~120°C에서 1차탈수가 일어나고 200°C~300°C에서 2차탈수가 일어나며, 약 420°C 부근에서부터 질량변화를 동반하지 않는 발열반응이 나타나기 시작했는데, 이는 이전의 문헌보고[18]와 비교하여 볼 때, 헤테로폴리산 촉매의 Keggin구조의 파괴가 일어나므로써 생기는 발열반응으로 생각된다. 따라서 촉매의 전처리 온도를 촉매의 기본구조가 파괴되지 않는 안정한 온도인 350°C 이하로 한정시켜 실험하였다. 이는 전처리온도의 영향 외에 촉매 구조의 근본적인 변화가 반응에 영향을 미치지 못하도록 하기 위함이다.

3. 4. 헤테로폴리산 알루미늄염에서 금속치환 정도의 영향

메탄을 전환반응에 대한 촉매의 산점의 세기의 영향을 알아보기 위하여 12-팅스토인산 촉매에 존재하는 양성자를 알루미늄이온으로 치환시킬 때, 그 이온 교환되는 정도를 변화시켜 각각 $\text{AlH}_6(\text{PW})_3$, $\text{Al}_2\text{H}_3(\text{PW})_3$ 및 AIPW로 된 금속염을 제조하여 이러한 금속이온에 의한 치환의 정도에 따른 변화를 살펴보고 있으며, 그 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 여기에 나타낸 값들은 각 접촉시간에서 최대의 활성을 보인 것을 비교하였다. 전체적인 경향을 보면 알루미늄이온의 치환의 정도가 증가할수록 전체 탄화수소의 생성량은 증가하였고, propylene의 선택도는 감소하였다.

AIPW 촉매에 존재하는 금속이온에 의한 산점의 형성은 3.1절에서 언급된 것처럼 식(1)의 과정에 의해서 생성되며, 특히 AIPW 촉매는 알루미늄이온의 전기음성도가 매우 크므로 음이온을 끌어당기는 힘이 매우 강하여 H^+ 의 protonic nature의 증가에 의한 강산점을 생성시키기 때문에 순수한 헤테로폴리산의 산점의 세기와 차이가 생길 것으로 생각된다. 또한 알루미늄이온으로 일부만 치환된 촉매에서는 순수한 헤테로폴리산의 양성자에 의한 산점과 알루미늄

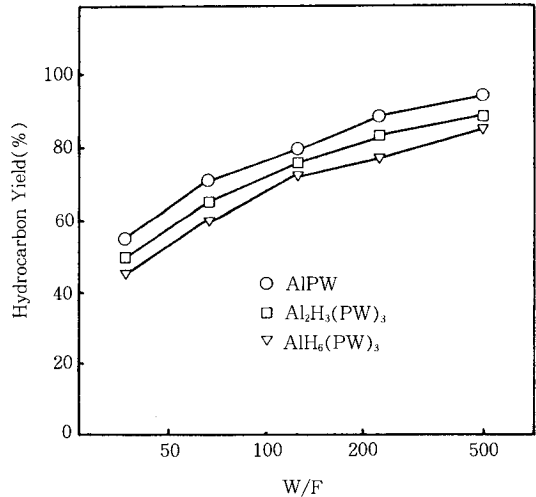


Fig. 8. Effect of residence time on total hydrocarbon yield over heteropoly compounds. Reaction temperature : 350°C P_{MeOH} : 0.5 atm

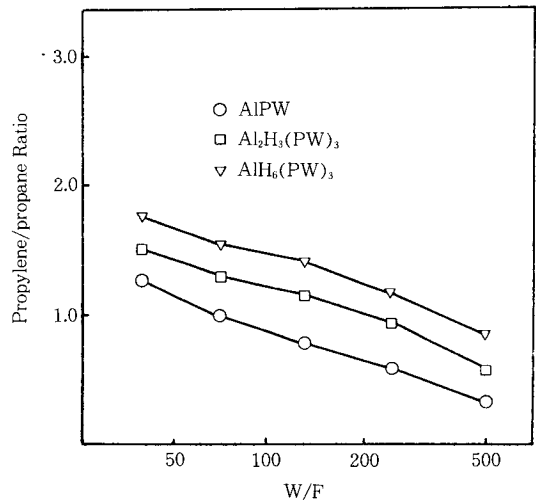


Fig. 9. Effect of residence time propylene/propane ratio over heteropoly compounds. Reaction temperature : 350°C P_{MeOH} : 0.5 atm

이온에 의해서 생성되는 산점으로 산점이 구성되어 있기 때문에 알루미늄이온의 치환의 정도가 증가할수록 주위의 물분자를 보다 강하게 끌어당김으로써 보다 강한 산점을 형성시킴으로써 전체탄화수소의 생성량은 증가하게 되고, propylene의 선택도는 감소하는

것으로 생각된다.

4. 결 론

AlPW 촉매 및 $Cu_3(PW)_2$ 촉매를 사용하여 전처리조건을 변화시켜 반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알루미늄이온으로 치환된 촉매에서는 물에 의해 산점의 형성이 촉진되었고, 구리이온으로 치환된 촉매에서는 수소에 의해 산점의 형성이 촉진되었다.
2. 반응물과 함께 주입된 물은 탄화수소의 생성량을 감소시켰고, propylene/propane의 생성비를 증가시켰다.
3. 전처리온도를 150°C에서 350°C까지 증가시키면 전체전환율은 별로 영향을 받지 않았으나, propylene의 선택도는 감소하였다.
4. 알루미늄이온의 치환정도가 증가할수록 탄화수소의 생성량은 증가하였고, propylene의 선택도는 감소하였다.

감 사

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

참고문헌

1. C. D. Chang and A. J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249(1977).

2. U. S. Patent 3, 856, 871 (December **24**, 1974).
3. U. S. Patent 3, 856, 872 (December **24**, 1974).
4. Y. Ono and T. Mori, *J. Chem. soc., Faraday Trans I.*, **77**, 2209(1981).
5. Y. Ono, T. Baba, T. Sakai, and T. Keii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 400(1981).
6. K. Urabe, K. Fujita, and Y. Izumi, *Shokubai*, **22**, 223(1980).
7. H. Niiyama, S. Tamai, S. Saito, and E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 1679(1983).
8. H. Niiyama and E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1739(1971).
9. T. Baba, J. Sakai, H. Watanabe, and Y. Ono, *ibid.*, **55**, 2559(1982).
10. J. C. Bailar, *Inorg. Synth.*, **1**, 132(1939).
11. 홍성수 · 이호인, *공업화학*, **2**, 363(1991).
12. H. Niiyama, Y. Saito, and E. Echigoya, *Proc. of 7th Int. Cong. on Catal.*, 1416(1980).
13. T. Baba, H. Watanabe, and Y. Ono, *phys. Chem.*, **87**, 2406(1983).
14. H. Hayashi and J. B. Moffat, *J. Catal.*, **83**, 192(1983).
15. M. Ai, *ibid.*, **71**, 88(1981).
16. N. Hayakawa, T. Okuhara, M. Misono, and Y. Yoneda, *Nippon Kagaku Kaishi*, 356(1982).
17. T. Matsuda, M. Sato, T. Kanno, H. Miura, and K. Sugiyama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, 3107(1981).
18. G. A. Tsigdinos and C. J. Hallada, *Inorg. Chem.*, **9**, 2488(1970).