

탄소 나노튜브 주형물질에 의해 제조된 메조 세공 SAPO-34 촉매상에서 경질 올레핀으로의 DME 전환 반응

강은지 · 이동희 · 김효섭 · 최기환 · 박주식* · 김영호[†]

충남대학교 정밀응용화학과, *한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단
(2013년 8월 21일 접수, 2013년 10월 17일 심사, 2013년 10월 29일 채택)

Conversion of DME to Light Olefins over Mesoporous SAPO-34 Catalyst Prepared by Carbon Nanotube Template

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

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
*Hydrogen and fuel cell department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received August 21, 2013; Revised October 17, 2013; Accepted October 29, 2013)

메조 세공을 갖는 SAPO-34 촉매를 2차 주형 물질로서 탄소 나노튜브(CNT)를 이용한 수열 합성 방법에 의해 성공적으로 합성했으며, CNT 첨가량(0.5, 1.5, 2.5 및 4.5 mol%)이 촉매 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 합성된 촉매들은 X-선 회절 분석(XRD), 주사 전자 현미경(SEM), 질소 흡탈착 등온선 및 암모니아 승온 탈착(NH₃-TPD)을 통해 특성분석을 수행하였다. 합성된 촉매 중에서 1.5 mol% CNT를 첨가하여 제조된 SAPO-34 (1.5C-SAPO-34)가 가장 큰 메조 세공 부피를 나타냈을 뿐만 아니라 총 산점의 양도 가장 높은 것으로 관찰되었다. 그러나 CNT의 함량을 그 이상 첨가하여 제조한 촉매들의 경우 결정의 크기가 너무 작아 오히려 메조 세공의 부피가 감소하는 것으로 나타났다. 제조된 촉매들의 dimethyl ether to olefins 반응에서 CNT 함량에 따른 촉매 수명과 경질 올레핀(C₂~C₄)의 선택성을 연구하였다. 그 결과 1.5C-SAPO-34 촉매는 기존의 SAPO-34 촉매와 비교하여 더 우수한 경질 올레핀 선택도와 약 36%의 향상된 촉매 수명을 나타냈다.

Mesoporous SAPO-34 catalyst was successfully synthesized by the hydrothermal method using carbon nanotube (CNT) as a secondary template. The effects of CNT contents (0.5, 1.5, 2.5, and 4.5 mol%) on catalytic performances were investigated. The synthesized catalysts were characterized with XRD, SEM, nitrogen physisorption isotherm and NH₃-TPD. Among the synthesized catalysts, SAPO-34 catalyst prepared by the addition of 1.5 mol% CNT (1.5C-SAPO-34) observed not only the largest amounts of mesopore volume but also acid sites. However, the mesopore volume was relatively decreased by further increasing of CNT contents due to the formation of small crystalline. The catalytic lifetime and the selectivity of light olefins (C₂~C₄) were examined for the dimethyl ether to olefins reaction. As a result, the 1.5C-SAPO-34 catalyst showed an improvement of ca. 36% in a catalytic lifetime and a better selectivity to light olefins as compared with the general SAPO-34 catalyst.

Keywords: dimethyl ether, dimethyl ether to olefins, carbon nanotube template, mesoporous SAPO-34

1. 서 론

나프타 수증기 분해 공정은 석유 화학 제품의 기초 원료인 경질 올레핀을 생산하는 공정으로서 석유 화학 산업에서 대표적인 공정 중의 하나이다. 그러나 나프타 수증기 분해 공정은 경질 올레핀 수요 변동에 따라 생성물의 조성을 조절하기가 쉽지 않다. 특히 이 공정에서 생산

되는 주요 성분은 에틸렌이며 프로필렌은 부산물로 얻어지고 있기 때문에, 상대적으로 프로필렌의 생성량을 증가시키는 것은 한계가 있다. 또한 이 공정은 석유 화학 산업에서 소모되는 에너지의 약 40%를 차지하는 것으로 알려져 있는 과잉 에너지 소모 공정이다[1,2]. 따라서 수요에 대응할 수 있는 경질 올레핀 생산 및 에너지 효율 증대 측면에서 현 나프타 수증기 분해 공정을 대체하기 위한 노력이 진행되어 오고 있다.

최근 이에 대한 개선 방안으로 천연가스의 개질 반응 및 석탄의 가스화 반응으로부터 제조된 합성가스로부터 메탄올이나 DME (dimethyl ether)를 경유하여 경질 올레핀을 제조하는 기술들이 활발하게 연구되고 있다. 이때 메탄올로부터 경질 올레핀을 제조하는 공정은 MTO (methanol to olefin) 공정 그리고 DME로부터 경질 올레핀을 제조하

[†] 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 and Mole Composition of Synthesized SAPO-34 Catalysts

Nomenclature	Mole composition
SAPO-34	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0.3 SiO ₂ : 1 TEAOH : 1 DEA : 52 H ₂ O
0.5C-SAPO-34	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0.3 SiO ₂ : 1 TEAOH : 1 DEA : 52 H ₂ O : 0.5 Carbon
1.5C-SAPO-34	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0.3 SiO ₂ : 1 TEAOH : 1 DEA : 52 H ₂ O : 1.5 Carbon
2.5C-SAPO-34	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0.3 SiO ₂ : 1 TEAOH : 1 DEA : 52 H ₂ O : 2.5 Carbon
4.5C-SAPO-34	1 Al ₂ O ₃ : 1 P ₂ O ₅ : 0.3 SiO ₂ : 1 TEAOH : 1 DEA : 52 H ₂ O : 4.5 Carbon

는 공정은 DTO (dimethyl ether to olefin) 공정이라 불리어 지는데, 모두 경질 올레핀을 제조할 수 있는 기술로 큰 주목을 받고 있다[3-12]. DTO 공정을 위하여 가장 주목받고 있는 촉매는 알루미늄노포스페이트 분자체(aluminophosphate, AIPO) 골격이 소량의 실리콘으로 치환된 SAPO-34 촉매이다[13]. SAPO-34 촉매의 구조적인 특징을 살펴보면, 8개의 산소 고리로 구성된 $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$ 크기의 나노 세공이 3차원적으로 연결된 카바자이트(chabazite) 구조를 갖고 있으며, 또한 3차원의 채널 중간에 $7.5 \times 8.2 \text{ \AA}$ 크기의 직경을 갖는 등지로 구성되었다. 따라서 DME, 경질 올레핀 및 선형의 탄화수소 등은 SAPO-34 촉매의 나노 세공을 통과할 수 있는 반면, 나프탈렌(naphthalene) 및 피렌(pyrene)과 같은 다환 방향족 화합물(polycyclic aromatics) 등은 나노 세공의 입구를 통과하지 못한다. 이러한 SAPO-34의 나노 세공 구조는 경질 올레핀으로의 선택성을 향상시키는 장점이 있으나 등지 내에서 다환 방향족 화합물의 성장으로 인한 코크(coke) 침적으로 반응물과 생성물의 물질 전달을 방해하는 단점이 있다. 특히 반응이 진행되는 동안 결정 표면에 있는 등지에서 코크 침적이 우선적으로 일어나기 때문에, 촉매 결정 내부에 다수의 활성 점들이 남아 있음에도 불구하고 촉매는 빠르게 비활성화 되는 것으로 알려져 있다[14-16]. 따라서 SAPO-34 촉매의 수명 연장을 위하여 촉매 결정 내부의 활성점까지 반응물과 생성물의 물질 전달이 용이하도록 하거나 상대적으로 코크의 형성을 억제할 수 있도록 하는 방법으로 촉매의 개선이 요구되는 실정이다.

한편, 제올라이트계 촉매의 연구에서 코크 침적에 의한 비활성화를 지연하기 위한 방법으로서 촉매의 결정크기를 작게 성장시켜 외부 표면적을 증가하거나 메조 세공을 형성하는 방법들이 연구된 바 있다. Jacobsen 등[17]은 2차 주형물질로서 탄소 나노입자(carbon nanoparticle)를 이용하여 제올라이트계 촉매를 합성하였으며, 합성된 촉매에서 각각의 결정 사이로 메조 세공이 균일하게 형성하였다고 보고했다. 또한 2차 주형 물질로서 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 이용한 제올라이트계 촉매 합성 연구 결과에 의하면, 촉매 결정 성장 과정에서 선형의 CNT는 촉매 결정과 함께 둘러싸인 상태로 존재하게 되며, 결과적으로 촉매 결정 사이로 CNT가 삽입되어 메조 세공이 형성되는 것으로 보고하였다[18]. 더 나아가, Schmidt 등[19]은 SAPO-34 촉매의 합성 과정에서 2차 주형 물질로서 첨가된 탄소 나노입자와 CNT의 효과를 단순히 비교하였으며, CNT를 첨가한 경우가 SAPO-34 촉매의 제조 과정에서 메조 세공을 유도하는 데 더 효과적인 것으로 보고하고 있다. 특히, 메조 세공이 발달된 SAPO-34 촉매는 MTO 반응에서 반응물 및 생성물의 전달을 용이하게 함으로써 촉매의 수명을 연장하는데 큰 효과가 있는 것으로 나타났다. 이때 1차 구조 유도제(structure directing agent)로는 약 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 의 큰 결정 크기의 SAPO-34 제조에 사용되는 테트라에틸암모늄 수산화물(tetraethylammonium hydroxide, TEAOH) 및 몰포린(morpholine)을 사용하였으며, 2차 주형 물질인 CNT의 적절한 첨가량에 대한 상세한 연구는 수행하지 않았다.

따라서 우리는 먼저 촉매의 비활성화를 지연하는데 유리한 작고 균일한 형태의 결정 성장을 위해 1차 구조 유도제로서 TEAOH와 디에틸아민(diethylamine, DEA)을 이용하였다. 또한 SAPO-34 촉매 결정 결정의 내부로 반응물의 물질 전달에 도움을 줄 수 있는 메조 세공을 발달시키기 위하여 2차 주형물질로서 적절한 직경과 길이를 가진 CNT ($d : 9.5 \text{ nm}$, $L : 1.5 \mu\text{m}$)를 이용했으며, CNT 첨가량의 변화에 따른 촉매의 결정 구조, 결정 크기, 메조 세공의 형성 및 촉매의 산점 변화에 미치는 영향을 조사하였다. 더 나아가 합성된 메조 세공을 갖는 SAPO-34 촉매상에서 DTO 반응을 수행하였으며, 촉매 수명 및 경질 올레핀의 선택도에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과로부터 DTO 반응용 메조 세공 SAPO-34 촉매를 제조하기 위하여 가장 적절한 CNT 첨가량을 촉매의 물리적·화학적 특성과 관련하여 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. SAPO-34 촉매 합성

SAPO-34 촉매의 실리카, 알루미늄 및 인을 위한 출발 물질은 각각 콜로이드 실리카(Ludox As-40, Sigma Aldrich, 40%), 알루미늄이소프로폭사이드(aluminium iso-propoxide, AIPP, Junsei, 99%) 및 인산(Samchun, 85%)이 사용되었다. 또한 1차 구조 유도제로서 TEAOH (Samchun, 25%)와 DEA (Junsei, 99%)를 사용했다. 2차 주형물질로서 이용된 CNT는 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotube, Nanocyl NC 7000, $d : 9.5 \text{ nm}$, $L : 1.5 \mu\text{m}$, 90%)를 사용했다. 먼저 비커에 AIPP, DEA 및 증류수를 각각 17.33, 3.10 및 39.31 g으로 차례로 첨가한 후 혼합하였으며, 이 혼합물에 9.68 g의 인산을 서서히 가하고 2 h 동안 교반하여 첫 번째 혼합용액을 제조하였다. 이와 동시에 1.89 g의 콜로이드 실리카와 24.74 g의 TEAOH를 혼합하여 제조한 두 번째 용액을 위의 첫 번째 혼합 용액으로 첨가한 다음 1 h 동안 교반하여 겔 혼합물을 얻었다. 최종 겔 혼합물을 테프론(teflon) 재질의 오토클레이브(autoclave)에 넣고 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 48 h 동안 결정화하였다. 이 후, 얻어진 생성물은 증류수 및 에탄올을 이용하여 5회 세척 및 여과하여 흰색의 여과물을 얻었다. 여과물은 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12 h 동안 건조하였다. 건조 후 얻어진 생성물은 공기분위기로 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6 h 동안 소성하여 최종 SAPO-34 촉매를 얻었다. 이때 CNT가 2차 주형물질로서 첨가하여 제조된 SAPO-34 촉매의 경우, CNT가 초음파에 의해 분산된 에탄올 슬러리 용액을 최종 겔 혼합물에 첨가하여 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24 h 동안 교반하였다. 교반 후 혼합물 용액의 결정화, 세척 및 여과, 건조 및 소성 과정은 SAPO-34 촉매의 제조 과정과 동일하게 진행되었다. 단, 2차 주형 물질로서 첨가된 CNT는 소성 과정에서 모두 산화되어 배출되었으며, 소성 후 백색 분말의 촉매를 얻었다. CNT를 첨가하여 제조된 SAPO-34 촉매들은 CNT 첨가 비율에 따라 명명되었으며, 이를 Table 1에 나타냈다.

2.2. 촉매 특성 분석

합성된 SAPO-34 촉매의 결정성을 확인하기 위한 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)은 Rigaku사의 DMAX-2500 장치를 이용하였으며, 이때 Cu K α 복사 에너지를 사용하여 40 kV의 전압과 30 mA의 전류 조건하에 $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 범위에서 측정하였다. SAPO-34 촉매의 형상과 크기를 관찰하기 위한 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 분석은 Hitachi 사의 S-4800 기기를 이용해 관찰하였다. 또한 합성된 SAPO-34 촉매의 표면적 및 세공 부피는 Micromeritics사의 ASAP-2400 analyzer 기기를 이용하여 측정하였다. 소성된 SAPO-34 촉매 0.05 g을 장착한 후 12 h 동안 300 °C, 진공 상태에서 전처리 수행 후, 액체질소 온도 하에서 흡착기체로 N₂를 이용하여 질소 흡착 등온선을 구했으며, 이를 이용하여 비표면적 및 세공부피를 계산하였다. 촉매의 산점은 암모니아 승온 탈착(NH₃-temperature programmed desorption, NH₃-TPD) 방법을 이용하여 분석하였다. 소성된 SAPO-34 촉매 0.2 g을 30 mL · min⁻¹ 유속의 He 기체로 600 °C에서 2 h 동안 전 처리를 통해 세공 내에 존재하는 수분 및 흡착된 기체를 제거하였다. 이후, 상온까지 냉각하여 NH₃를 1 h 동안 흡착시킨 다음 100 °C에서 150 min 동안 30 mL · min⁻¹ 유속의 He 기체로 물리 흡착된 NH₃의 탈착 과정을 진행하였다. 그 후 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 700 °C까지 온도를 증가시키며 탈착되는 NH₃를 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 GC (Donam, DS-6200)를 통해 분석하였다.

2.3. DTO 반응 실험

DTO 반응 실험은 외경 1.1 cm 및 길이 36 cm로 구성된 석영 재질의 고정 층 반응기를 이용하였으며, 반응은 대기압 하에서 400 °C의 조건으로 진행되었다. 반응에 앞서 0.2 g의 SAPO-34 촉매를 고정 층 반응기에 충전한 뒤 400 °C, N₂ 분위기에서 100 min 동안 전 처리를 진행했다. DTO 반응은 400 °C에서 반응가스인 DME와 N₂를 질량유량 조절기(mass flow controller, Tylan FC 2805AV, Line tech M3030V)를 이용해 유속을 각각 6 mL · min⁻¹ 및 18 mL · min⁻¹로 공급하며 진행되었다. 이때, 공간속도(weight hourly space velocity, WHSV)는 3.546 h⁻¹로 계산되었다. 또한, 생성물의 분석은 가열된 sample loop로부터 시료를 채취하여 on-line으로 연결된 GC (HP, 5890 plus)의 모세관 컬럼(HP-plot Q, L 30 m × ID 0.320 mm)과 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)를 이용하여 분석했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 및 특성분석

Figure 1은 합성된 촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 합성된 SAPO-34 촉매들에서 주요 회절 피크의 위치는 2θ 값이 9.5°, 20.6° 및 30.8°에서 나타났으며, 이때 나타난 피크의 상대적 세기와 패턴은 문헌에 보고된 결과와 동일한 카바자이트 구조의 회절패턴을 보였다[20]. 결과적으로 SAPO-34 촉매 합성 시, 첨가된 CNT는 촉매 결정구조에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 또한, SAPO-5 촉매의 XRD 패턴에서 관찰할 수 있는 7°에서의 피크가 관찰되지 않은 것을 통해 순수한 SAPO-34가 합성된 것으로 판단하였다[5].

Figure 2는 합성된 촉매들의 SEM 사진을 나타낸 그림이다. Figure 2(a)에서 보여지는 것처럼 SAPO-34는 1~5 μm 의 육면체 형태의 결정이 관찰되었으며, 1차 구조 유도제로서 DEA 및 TEOH를 이용하여 합성한 SAPO-34 연구와 유사한 결과를 얻었다[21]. 또한 Schmidt 등

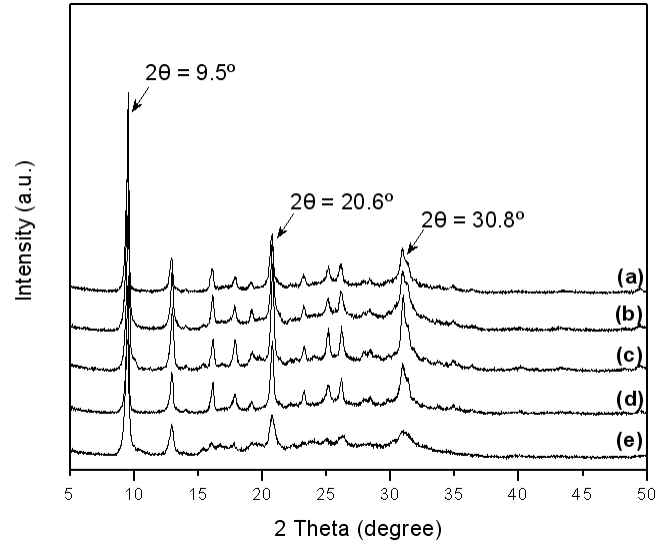


Figure 1. XRD patterns of synthesized SAPO-34 catalysts : (a) SAPO-34, (b) 0.5C-SAPO-34, (c) 1.5C-SAPO-34, (d) 2.5C-SAPO-34, and (e) 4.5C-SAPO-34.

[19]의 TEOH와 morpholine을 1차 구조 유도제로서 이용하여 합성한 SAPO-34 촉매(30~50 μm)보다 결정 크기가 크게 감소함을 확인하였다. 한편, 2차 주형 물질로서 CNT를 첨가하여 제조된 SAPO-34 촉매들은 CNT의 첨가량이 증가함에 따라 결정 크기가 감소하였다. 0.5C-SAPO-34 (Figure 2(b)) 및 1.5C-SAPO-34 (Figure 2(c)) 촉매들의 경우 육면체 형태의 결정을 관찰할 수 있는 반면, 2.5C-SAPO-34 (Figure 2(d)) 및 4.5C-SAPO-34 (Figure 2(e)) 촉매들에서는 육면체 형태의 결정이 아닌 약 0.7~2 μm 크기의 판형 결정이 관찰되었다. 이때 CNT의 첨가가 표면의 세공 형성에 미치는 영향을 확인하기 위해 50000배로 촉매를 확대하여 관찰한 SEM 사진을 Figure 2(f), (g) 및 (h)에 나타냈다. 1.5C-SAPO-34 촉매 (Figure 2(f))의 표면에서 15 nm 크기의 세공이 관찰되었으며, 이 크기는 촉매 합성과정에서 주형물질로 이용한 CNT의 직경과 거의 일치한다. 결과적으로 촉매 표면에 형성된 메조 세공은 촉매 결정 성장 과정에서 선형의 CNT가 촉매 결정 사이로 삽입되어 형성된다는 것을 의미한다[18].

한편, 2.5C-SAPO-34 촉매(Figure 2(g))는 CNT에 기인한 세공이 적게 관찰되며, 4.5C-SAPO-34 촉매(Figure 2(h))에서는 거의 관찰되지 않았다. 이때 주목할 만한 것은 2.5C-SAPO-34 촉매(Figure 2(g)) 및 4.5C-SAPO-34 촉매(Figure 2(h))에서 대부분의 결정들이 입방형이 아닌 판형으로 관찰되었다. 이전의 연구에서도 2차 주형물질로서 CNT를 첨가할 경우 판형 결정 모양의 SAPO-34가 생성될 수 있음을 보고하고 있다[19]. 본 연구에서도 2.5C-SAPO-34와 4.5C-SAPO-34 촉매들에서 판형 결정을 관찰할 수 있었으며, 특히, 4.5C-SAPO-34 촉매의 경우 상대적으로 작은 크기(0.7~2 μm)의 판형 결정 모양이 관찰되었다.

Figure 3은 CNT 첨가량에 따라 SAPO-34 촉매의 결정 성장 과정에 미치는 영향을 대표적으로 비교하여 나타낸 개념도이다. Figure 3(a)의 경우, 적절한 양의 CNT를 첨가했을 때 SAPO-34 촉매는 입방형의 결정 모양을 유지하며 메조 세공을 형성할 수 있다는 것을 나타낸다. 한편, 과량의 CNT를 첨가한 경우, Figure 3(b)와 같이 응집되어 있는 CNT 뭉치들이 과량으로 존재하게 된다. 이로 인해 SAPO-34 결정의 성장은 크게 방해받게 되며 입방형으로 성장하지 못하고 판형의 결정 모양을 나타낸다. 결론적으로 SAPO-34 촉매의 제조 과정에서

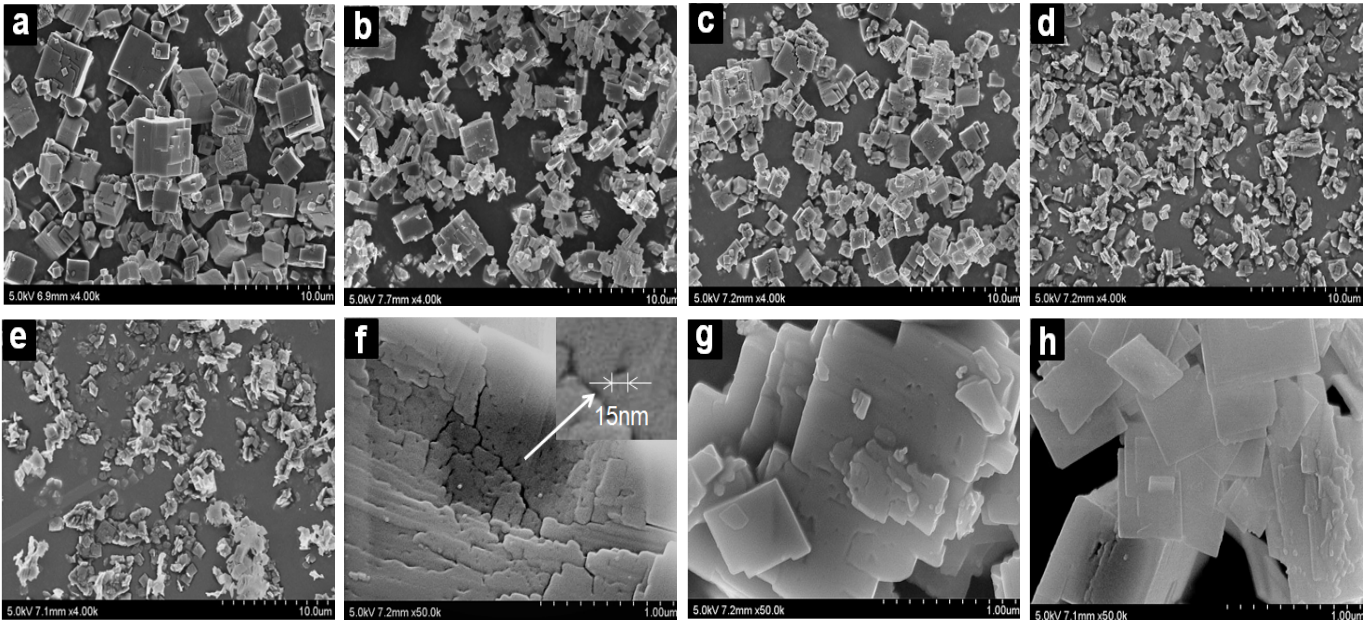


Figure 2. SEM images of synthesized SAPO-34 catalysts : (a) SAPO-34, (b) 0.5C-SAPO-34, (c) 1.5C-SAPO-34, (d) 2.5C-SAPO-34, (e) 4.5C-SAPO-34, (f) 1.5C-SAPO-34 (50000 times magnification), (g) 2.5C-SAPO-34 (50000 times magnification), and (h) 4.5C-SAPO-34 (50000 times magnification).

Table 2. Physical properties of the synthesized SAPO-34 catalysts

Catalyst	S_{BET}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{micro}^b ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso}^c ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{Total}^a ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore width ^a (nm)
SAPO-34	571.79	0.27	0.054	0.32	1.74
0.5C-SAPO-34	572.11	0.28	0.033	0.31	1.64
1.5C-SAPO-34	608.84	0.28	0.414	0.69	3.93
2.5C-SAPO-34	581.04	0.26	0.384	0.65	3.75
4.5C-SAPO-34	582.99	0.25	0.346	0.60	3.57

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

^b Micropore volume was derived from t-plot model.

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

CNT의 존재는 SAPO-34 결정 내부로 메조 세공을 형성하는데 기여하기도 하나 결정 성장을 방해하는 요인으로도 작용하므로 적절한 양의 CNT를 첨가하는 것이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

합성된 촉매의 질소 흡탈착 등온선 결과를 Table 2에 나타냈다. CNT가 첨가되지 않은 SAPO-34 촉매의 비표면적은 $571 m^2 \cdot g^{-1}$ 그리고 마이크로 세공 부피는 $0.27 cm^3 \cdot g^{-1}$ 로 관찰되었다. CNT가 첨가된 촉매들의 비표면적은 약 570에서 $600 m^2 \cdot g^{-1}$ 그리고 마이크로 세공의 부피는 0.25 에서 $0.28 cm^3 \cdot g^{-1}$ 로 측정된 것으로 볼 때, CNT 첨가에 의해 비표면적 및 마이크로 세공은 크게 영향을 받지 않은 것을 알 수 있다. 한편, 질소 흡탈착 등온선 결과에서 메조 세공 부피, 전체 세공 부피 및 평균 세공 직경의 경우, CNT 첨가량에 따라 큰 변화를 관찰할 수 있었다. 특히 1.5C-SAPO-34 촉매의 메조 세공 부피, 전체 세공 부피 및 평균 세공 직경은 각각 $0.414 m^3 \cdot g^{-1}$, $0.69 m^3 \cdot g^{-1}$ 및 $3.93 nm$ 로 가장 큰 변화가 관찰되었다. 그러나 CNT의 첨가량이 증가함에 따라 메조 세공 및 전체 세공 부피는 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Figures 2와 3에서 보았듯이, 과량의 CNT 첨가는 촉매 결정 성장 과정에서 메조 세공 형성 보다 촉매 결정의 성장 제한 요소로서 더 크게 작용하기 때문에 CNT 첨가량이 증가함에 따라 메조 세공 및 전체 세공 부피가 감소하는 것으로 사료된다. 한편, 0.5C-SAPO-34 촉매는

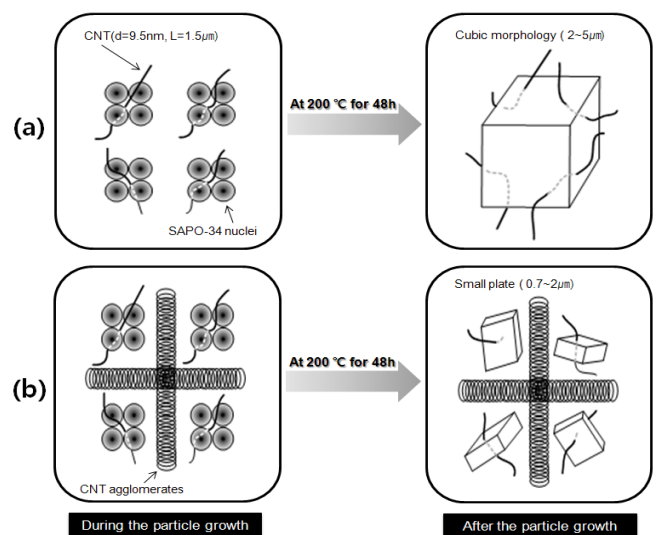


Figure 3. Schematic synthesis route of CNT templated SAPO-34 : (a) appropriate amounts of CNT in the synthetic mixture and (b) excess amounts of CNT in the synthetic mixture.

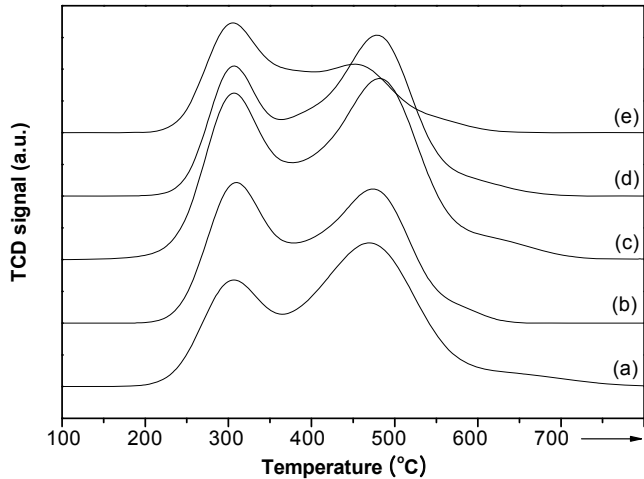


Figure 4. Temperature programmed desorption (TPD) of ammonia of synthesized SAPO-34 catalysts : (a) SAPO-34, (b) 0.5C-SAPO-34, (c) 1.5C-SAPO-34, (d) 2.5C-SAPO-34, and (e) 4.5C-SAPO-34.

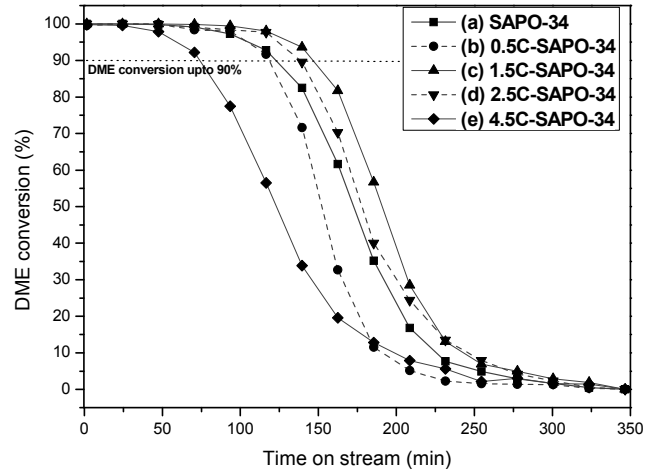


Figure 5. DME conversion of the synthesized SAPO-34 catalysts in DTO reaction (Reaction time was recorded from 1 min).

Table 3. Acidity Measurement of the Synthesized SAPO-34 Catalysts (by NH_3 -TPD)

Catalyst	Acid strength distribution (mmol g^{-1})		Total amount of NH_3 desorption (mmol g^{-1})
	300 °C (L-peak)	500 °C (H-peak)	
SAPO-34	0.623	0.422	1.045
0.5C-SAPO-34	0.606	0.378	0.984
1.5C-SAPO-34	0.861	0.497	1.357
2.5C-SAPO-34	0.651	0.396	1.047
4.5C-SAPO-34	0.442	0.178	0.620

SAPO-34 촉매와 비슷한 결과를 관찰할 수 있었으며, 이는 CNT가 SAPO-34 촉매에 비해서 상대적으로 매우 소량이 첨가되어 촉매의 결정 성장 과정에 큰 영향을 미치지 않았다는 것을 의미한다. 결과적으로 적절한 양의 CNT 첨가는 촉매의 메조 세공 형성에 크게 영향을 미치지, 최대 메조 세공 형성을 위한 적정 CNT 첨가량은 1.5 mol%로 확인되었다.

합성된 촉매의 산점 분석을 위해 NH_3 -TPD를 수행했으며, 이를 Figure 4에 나타냈다. 합성된 모든 촉매는 300 °C와 500 °C 부근에서 2개의 피크를 갖는 유사한 NH_3 -TPD 패턴이 관찰되었다. 두 개의 피크 중에서 300 °C 부근의 암모니아 탈착 피크는 약산점에 흡착된 암모니아에 기인한 것이며, 500 °C 부근의 암모니아 탈착 피크는 강산점에 흡착된 암모니아에 기인한 것으로 판단된다[22]. CNT 첨가량에 따른 촉매의 산점 변화를 비교하기 위해 Figure 4의 패턴을 정량화하였으며, 이를 Table 3에 나타냈다. SAPO-34 촉매의 약산점, 강산점 및 총 산점의 양은 각각 0.623, 0.422 및 1.045 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 이었으며, 합성된 모든 SAPO-34 촉매들에서 강산점의 양에 비해 상대적으로 약산점의 양이 더 많은 것으로 확인되었다. CNT를 첨가하여 제조한 촉매의 경우, 입방형의 결정 모양을 유지할 때 총 산점의 양이 SAPO-34 촉매와 비슷하거나 더 많은 경향을 보였다. 특히 1.5C-SAPO-34 촉매의 경우 약산점, 강산점 및 총 산점의 양은 각각 0.861, 0.497 및 1.357 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 주목할만한 큰 증가를 보였다. 이는 적정량의 CNT를 첨가하여 촉매를 제조할 경우 결정 입자 크기의 감소와 함께 발달된 메조 세공으로 인해 촉매 내 산점의 양을 증가할 수 있다는 것을 나타낸다. 한편, CNT 첨가량을 2.5 mol% 이상으로 증가하여 제조된 촉매의 경우 산

점의 양이 감소하는 경향이 관찰되었으며, 특히 과량의 CNT를 첨가하여 제조된 4.5C-SAPO-34 촉매의 경우 약산점, 강산점 및 총 산점의 양이 가장 작은 것으로 확인되었다. 이 촉매의 경우, SAPO-34 촉매의 결정화 단계에서 과량으로 존재하는 CNT로 인해 결정 성장에 제한을 받게 되고 이로 인해 입방형의 결정보다는 대부분 얇은 판형의 결정으로 성장하는 것이 Figure 2에서 관찰된 바 있다. 결정 성장의 제한이 없는 환경에서 SAPO-34 촉매는 나노 세공이 3차원적으로 연결된 카바자이트 구조의 입방형 결정으로 성장하고 주로 3차원 채널 중간의 등지에서 산점이 존재하고 있다는 것을 고려할 때, 판형의 결정보다 입방형의 결정이 많은 양의 산점을 형성하는데 유리할 것으로 판단된다. 따라서 주로 판형의 결정으로 성장된 4.5C-SAPO-34 촉매는 다른 SAPO-34 촉매들과 비교하여 산점의 양이 크게 낮았으며, 고온에서의 암모니아 탈착 피크 면적이 크게 감소한 것으로 나타났다.

3.2. CNT의 첨가비율에 따른 DTO 반응특성

합성된 촉매의 DTO 반응을 통해 촉매 수명 및 경질 올레핀 선택도를 살펴보고, 본 연구에서는 촉매 수명을 DME 전환율이 90% 이상 유지되는 시간으로 정의하였다. Figure 5는 합성된 촉매들의 수명을 비교할 목적으로 반응시간에 따른 DME 전환율을 나타낸 것이다. SAPO-34 촉매의 경우, 반응 초기 100%의 DME 전환율이 유지되었으나 약 250 min 이후에는 DME 전환이 거의 진행되지 않았으며, SAPO-34의 촉매 수명은 110 min으로 확인되었다. CNT를 첨가하여 제조된 SAPO-34 촉매 중에서 1.5C-SAPO-34의 촉매 수명은 150 min으로 관찰되었으며, 이는 일반적인 SAPO-34 촉매의 수명 보다 약 36%가 향상

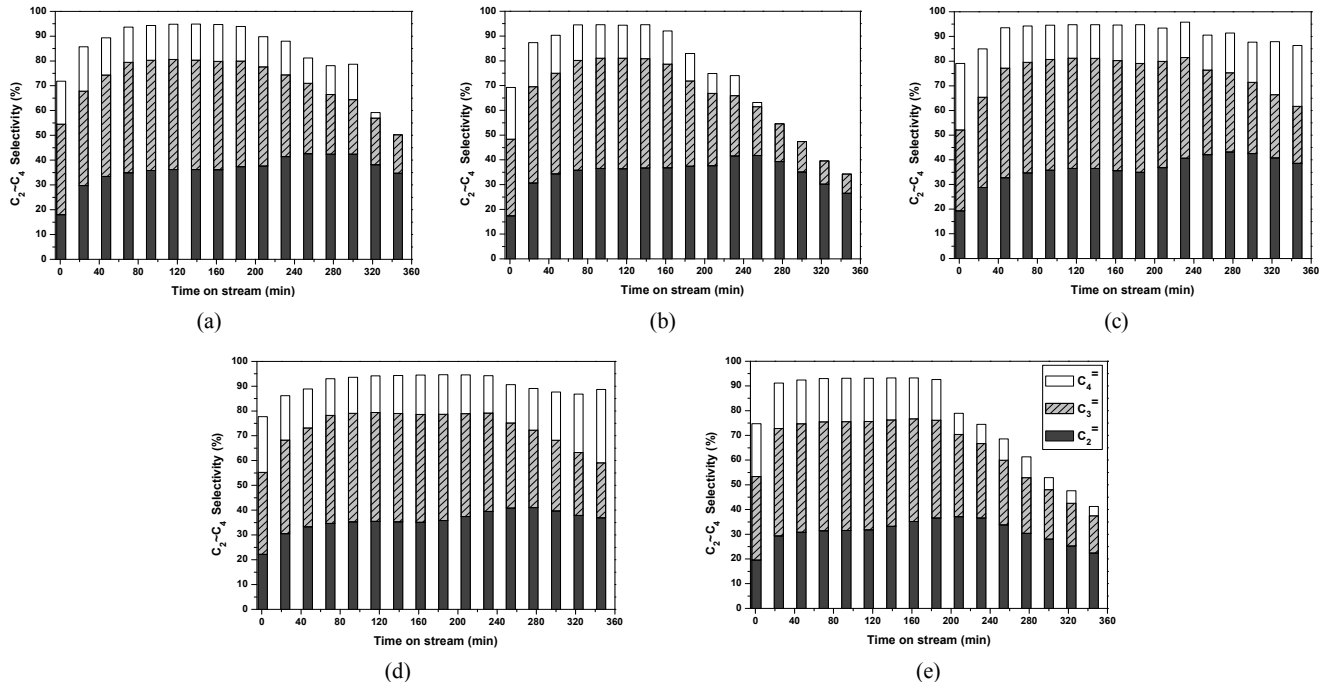


Figure 6. Selectivity of light olefins on the synthesized SAPO-34 catalysts in DTO reaction: (a) SAPO-34, (b) 0.5C-SAPO-34, (c) 1.5C-SAPO-34, (d) 2.5C-SAPO-34, and (e) 4.5C-SAPO-34.

된 결과이다. Schmidt 등[18]은 제올라이트의 합성과정에서 CNT를 첨가하는 경우 선행의 CNT가 촉매 결정으로 삽입되기 때문에 메조 세공 형성에 유리한 것으로 보고하였다. 그러므로 본 연구에서 CNT를 첨가하여 제조한 SAPO-34 촉매의 경우에도 메조 세공의 형성으로 인해 반응물인 DME가 촉매 결정 내부의 활성자리에 유리하게 접근할 수 있기 때문에 촉매 수명 향상에 큰 영향을 준 것으로 사료된다. 한편, 합성된 SAPO-34 촉매들의 수명은 총 산점 및 약산점의 양이 증가함에 따라 향상됨을 관찰할 수 있었다. 이때, 2.5C-SAPO-34 촉매의 총 산점의 양은 CNT가 첨가되지 않은 SAPO-34 촉매와 비교하여 비슷한 반면 상대적으로 약산점의 양이 증가하였다. 또한 2.5C-SAPO-34 촉매의 수명은 SAPO-34 보다 약 27% 증가한 140 min으로 나타났다. 금속이 첨가된 SAPO-34 촉매를 이용하여 MTO 반응을 연구한 Zhang 등[23]은 강산점 양의 증가가 상대적으로 수소 이동 반응을 촉진하여 파라핀 및 방향족 화합물의 생성 반응을 우세하게 만들며, 이로 인해 촉매 비활성화의 원인이 되는 코크 형성 반응을 활발하게 진행시키는 것으로 보고했다. 한편, 약산점 양의 증가는 상대적으로 경질 올레핀의 제조 반응을 온화하게 진행시켜 촉매 비활성화를 지연하는데 유리한 것으로 보고했다. 따라서 총 산점의 양이 동일하거나 유사할지라도 상대적으로 많은 양의 약산점이 존재할 때 촉매의 비활성화를 지연하는데 더 효과적임을 확인할 수 있었다.

DTO 반응으로부터 생성된 총 생성물에 대한 경질 올레핀($C_2 \sim C_4$) 선택도를 반응시간에 따라 Figure 6에 나타냈다. 합성된 SAPO-34 촉매들의 경질 올레핀 선택도는 반응초기에 약 70~75%로 관찰되었고 점차 증가하여 60 min 이후에는 90~96%의 경질 올레핀 선택도가 관찰되었으며, 1.5C-SAPO-34가 가장 긴 반응시간 동안 높은 경질 올레핀 선택도를 보였다. 이러한 결과는 SAPO-34 촉매 내 발달된 메조 세공이 생성물의 빠른 확산을 유도하여 다환 방향족 화합물의 형성이 억제되었기 때문에 촉매 활성이 긴 반응시간 동안 유지된 것으로 사료된다. 한편, DTO 반응에서 촉매의 비활성화가 진행됨에 따라 경질

올레핀의 선택도는 점차적으로 감소하였으며, 경질 올레핀 중에서는 에틸렌의 선택도가 상대적으로 높게 관찰됨을 확인할 수 있었다. DTO 반응의 메커니즘을 살펴보면, 먼저 경질 올레핀 형성을 위한 주요 중간체인 메틸 벤젠이 등지 내부에서 형성되고, 등지 내부로 DME가 유입되면 메틸 벤젠과 DME와의 반응을 통하여 경질 올레핀인 에틸렌, 프로필렌 등이 형성된다. 그리고 형성된 경질 올레핀은 기공을 통과하여 생성물로 배출된다. 그러나 동시에 반응이 진행될수록 메틸 벤젠은 다환 방향족 화합물로 점차 전환되며 코크화가 진행된다 [24,25]. 촉매 등지 내 코크 침적이 진행되는 경우 촉매의 기공을 통과하는 DME의 양이 점차적으로 감소할 뿐만 아니라 생성되는 경질 올레핀들의 양도 점차적으로 감소할 것이다. 또한 비활성화가 진행된 SAPO-34 촉매의 등지 내에는 다환 방향족 화합물이 존재하고 있으므로 경질 올레핀 중에서는 크기가 작은 에틸렌의 생성이 상대적으로 유리할 것이다. 따라서 DTO 반응이 진행됨에 따라 경질 올레핀 중 상대적으로 에틸렌의 선택도가 증가하는 것으로 판단된다. 한편, 합성된 촉매의 경질 올레핀 선택도의 변화를 DME 전환율에 따라 비교해 보면, DME 전환율이 높은 초기 반응시간에서는 경질 올레핀 선택도가 높게 유지된 반면, DME 전환율이 30% 이하로 급격하게 감소함에 따라 경질 올레핀 선택도가 감소하는 결과를 얻었다. 따라서 DTO 반응에서의 경질 올레핀 선택도를 높이기 위해서는 DME의 전환율이 높은 영역에서 DTO 반응이 진행되어야 하는 것을 알 수 있으며, 이는 SAPO-34 촉매의 DTO 반응을 연구한 이전 결과와 일치한다[26].

결과적으로 SAPO-34 합성에서 2차 주형 물질로서 첨가된 CNT는 촉매 결정 내부에 메조 세공 발달을 촉진하여 반응물인 DME의 물질 전달에 유리하게 작용한다. 이로 인해, DTO 반응에서 촉매 수명 및 경질 올레핀 선택도의 향상 측면에서 우세한 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 촉매 결정 내부에 메조 세공 발달을 목적으로 SAPO-34 촉매의 합성과정에서 2차 주형물질로서 CNT를 첨가하였으며, CNT의 첨가량에 따라 메조 세공의 형성 정도, 산점 분포 및 DTO 반응에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다. CNT를 첨가하여 제조한 SAPO-34 촉매는 모두 SAPO-34 결정 구조를 나타낸다는 것을 확인했다. SAPO-34 촉매의 제조 과정에서 CNT를 첨가하는 경우 SAPO-34 결정 내부로 메조 세공을 형성하는데 기여하기도 하나 결정 성장을 방해하는 것으로 나타났다. 이때 적절한 양의 CNT를 첨가한 경우 육방형 결정 모양에서 결정 크기를 감소하였으며, 과량의 CNT를 첨가하는 경우 작은 크기 관형의 결정 모양을 나타냈다. 적절한 양의 CNT를 첨가하여 제조된 1.5C-SAPO-34 촉매의 경우 결정 크기는 다소 감소했는지라도 입방형의 결정 모양을 유지하였으며, 최대의 메조 세공 부피, 총 산점의 양, 그리고 약산점의 양을 나타냈다. 합성된 촉매들의 DTO 반응에서 1.5C-SAPO-34 촉매가 기존의 SAPO-34 촉매보다 촉매 수명이 약 36% 증가하였으며, 가장 우수한 경질 올레핀 선택도를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. Y. K. Park, J. Y. Jeon, S. Y. Han, J. R. Kim, and C. W. Lee, Catalytic cracking of naphtha into light olefins, *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**, 549-557 (2003).
2. Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo, and N. Yamaoka, Catalytic cracking of naphtha to light olefins, *Catal. Surv. Jpn.*, **4**, 157-167 (2000).
3. A. T. Najafabadi, S. Fatemi, M. Sohrabi, and M. Salmasi, Kinetic modeling and optimization of the operating condition of MTO process on SAPO-34 catalyst, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 29-37 (2012).
4. Y. H. Song, H. J. Chae, K. E. Jeong, C. U. Kim, C. H. Shin, and S. Y. Jeong, The effect of crystal size of SAPO-34 synthesized using various structure directing agents for MTO reaction, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 559-567 (2008).
5. S. C. Baek, Y. J. Lee, and K. W. Jun, Effect of water addition on the conversion of dimethyl ether to light olefins over SAPO-34, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 345-349 (2006).
6. S. J. Kim, H. G. Jang, and G. Seo, Methanol-to-olefin conversion over UZM-9 zeolite : effect of transition metal ion exchange on its deactivation, *Korea Chem. Eng. Res.*, **51**, 181-188 (2013).
7. J. W. Park, J. Y. Lee, K. S. Kim, S. B. Hong, and G. Seo, Effects of cage shape and size of 8-membered ring molecular sieves on their deactivation in methanol-to-olefin (MTO) reactions, *Appl. Catal. A Gen.*, **339**, 36-44 (2008).
8. M. Kim, H. J. Chae, T. W. Kim, K. E. Jeong, C. U. Kim, and S. Y. Jeong, Attrition resistance and catalytic performance of spray-dried SAPO-34 catalyst for MTO process : Effect of catalyst phase and acidic solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 621-627 (2011).
9. M. Salmasi, S. Fatemi, and A. T. Najafabadi, Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction; using Ni and Mg-modified SAPO-34 synthesized by combination of two templates, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 755-761 (2011).
10. G. Roohollahi, M. Kazemeini, A. Mohammadrezaee, and R.

11. Golhosseini, The joint reaction of methanol and i-butane over the HZSM-5 zeolite, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 915-919 (2013).
12. H. Zhou, Y. Wang, F. Wei, D. Wang, and Z. Wang, In situ synthesis of SAPO-34 crystals grown on to α -Al₂O₃ sphere supports as the catalyst for the fluidized bed conversion of dimethyl ether to olefins, *Appl. Catal. A Gen.*, **341**, 112-118 (2008).
13. Y. Chen, H. Zhou, J. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, D. Wang, and F. Wei, Direct synthesis of a fluidizable SAPO-34 catalyst for a fluidized dimethyl ether-to-olefins process, *Catal. Lett.*, **124**, 297-303 (2008).
14. Z. Liu, C. Sun, G. Wang, Q. Wang, and G. Cai, New progress in R&D of lower olefin synthesis, *Fuel Process. Technol.*, **62**, 161-172 (2000).
15. G. Seo and B. G. Min, Mechanism of methanol conversion over zeolite and molecular sieve catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 329-339 (2006).
16. 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).
17. J. F. Haw and D. M. Marcus, Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis, *Topics Catal.*, **34**, 41-48 (2005).
18. C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, and A. Carlsson, Mesoporous zeolite single crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7116-7117 (2000).
19. I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Peheson, S. Dahl, A. Carsson, and C. J. H. Jacobsen, Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals, *Chem. Mater.*, **13**, 4416-4418 (2001).
20. F. Schmidt, S. Paasch, E. Brunner, and S. Kaskel, Carbon templated SAPO-34 with improved adsorption kinetics and catalytic performance in the MTO-reaction, *Microp. Mesop. Mater.*, **164**, 214-221 (2012).
21. E. Peyman, F. Shohreh, A. T. Siamak, Effect of synthesis parameters on phase purity, crystallinity and particle size of SAPO-34, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **30**, 29-36 (2011).
22. 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).
23. F. Lónyi and J. Valyon, On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite, *Microp. Mesop. Mater.*, **47**, 293-301 (2001).
24. D. Zhang, Y. Wei, L. Xu, F. Chang, Z. Liu, S. Meng, B. L. Su, and Z. Liu, MgAPSO-34 molecular sieves with various Mg stoichiometries : Synthesis, characterization and catalytic behavior in the direct transformation of chloromethane into light olefins, *Microp. Mesop. Mater.*, **116**, 684-692 (2008).
25. W. Song, J. F. Haw, J. B. Nicholas, and C. S. Heneghan, Methylbenzenes are the organic reaction centers for methanol-to-olefin catalysis on HSAPO-34, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10726-10727 (2000).
26. J. F. Haw, J. B. Nicholas, W. Song, F. Deng, Z. Wang, T. Xu, and C. S. Heneghan, Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4763-4775 (2000).
27. 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 life time, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 61-67 (2014).