

# 키토산을 이용한 메조 세공 SAPO-34 촉매의 합성 및 DTO 반응

윤영찬 · 송 강 · 임정현 · 박주식\* · 김영호<sup>†</sup>

충남대학교 응용화학공학과, \*한국에너지기술연구원  
(2021년 3월 10일 접수, 2021년 4월 28일 수정, 2021년 4월 28일 채택)

## Synthesis of Mesoporous SAPO-34 Catalyst Using Chitosan and Its DTO Reaction

Young-Chan Yoon, Kang Song, Jeong-Hyeon Lim, Chu-Sik Park\*, and Young-Ho Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea  
\*Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Republic of Korea  
(Received March 10, 2021; Revised April 28, 2021; Accepted April 28, 2021)

### 초 록

DTO (dimethyl ether to olefins) 반응에서 촉매의 성능 향상을 목적으로 SAPO-34 촉매의 메조 세공 유도제로서 키토산의 효과를 연구했다. 합성된 촉매의 특성은 XRD, SEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm 및 NH<sub>3</sub>-TPD로 분석하였다. 키토산 첨가량을 변수로 하여 개조된 SAPO-34 촉매는 기존의 SAPO-34 촉매와 동일한 입방체 형태와 카바자이트 구조를 나타내었다. 키토산의 첨가량을 3 wt%까지 증가함에 따라 제조된 촉매의 표면적 및 메조 세공 부피는 향상되었으며 약산 점의 농도 또한 증가하는 것으로 나타났다. 개조된 SAPO-34 촉매는 DTO 반응에서 향상된 촉매 수명과 높은 경질 올레핀 선택도를 나타냈다. 특히, SAPO-CHI 3 촉매(3 wt%)는 기존의 SAPO-34 촉매 수명(82 min)과 비교하여 가장 우수한 촉매 수명(140 min)을 나타냈다. 따라서 키토산이 SAPO-34 촉매의 비활성화를 억제하기 위한 메조 세공 유도제로 사용하기에 적합한 물질임을 확인했다.

### Abstract

Effects of chitosan as a mesopore directing agent of SAPO-34 catalysts were investigated to improve the catalytic lifetime in DTO reaction. The synthesized catalysts were characterized by XRD, SEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and NH<sub>3</sub>-temperature programmed desorption (TPD). The modified SAPO-34 catalysts prepared by varying the added amount of chitosan showed the same cubic morphology and chabazite structure as the conventional SAPO-34 catalyst. As the added amount of chitosan increased to 3 wt%, the surface area, mesopore volume and concentration of weak acid sites of modified SAPO-34 catalysts increased. The modified SAPO-34 catalysts showed enhanced catalytic lifetime and high selectivity for light olefins in the DTO reaction. In particular, the SAPO-CHI 3 catalyst (3 wt%) exhibited the longest catalytic lifetime than that of the conventional SAPO-34. Therefore, it was confirmed that chitosan was a suitable material as a mesopore directing agent to delay deactivation of the SAPO-34 catalyst.

**Keywords:** SAPO-34, Chitosan, Mesopore directing agent, DTO reaction

## 1. 서 론

에틸렌 또는 프로필렌과 같은 경질 올레핀은 석유 화학 산업에서 수요가 높은 기초 원료 물질이다. 경질 올레핀은 주로 석유의 나프타 분해 공정을 통해 제조되고 있다. 이 공정의 주 생성물은 에틸렌이며, 프로필렌은 부산물로 얻어진다[1-3]. 최근 프로필렌의 다양한 사용 용도에 따라 그 수요가 증가하고 있다. 그러나 나프타 분해 공정을 통한

경질 올레핀 생산은 점점 더 엄격해지는 환경규제와 석유의 고갈 문제로 인해 지속적인 생산이 어려울 전망이다[4]. 따라서 나프타 분해 공정을 대체하여 비석유계 원료 물질로부터 경질 올레핀(높은 프로필렌 선택도)을 생산하는 방법이 주목을 받고 있다[5,6].

DME (dimethyl ether) 또는 methanol을 반응 원료로 하여 경질 올레핀을 생산하는 DTO (dimethyl ether to olefin) 및 MTO (methanol to olefin) 공정은 높은 경질 올레핀(특히 프로필렌) 선택도를 나타내는 공정이다. 이 공정은 나프타 분해 공정과 비교하여 낮은 온도(400~500 °C)로 운전되기 때문에 에너지 소비가 적어 제조 효율이 좋다. 또한, 석탄, 천연가스 및 바이오매스로부터 제조된 합성가스를 경유하여 경질 올레핀을 생성하기 때문에 이산화탄소 배출량이 낮다는 장점이 있다[7-12].

DTO 및 MTO 반응에서 사용하는 가장 유망한 촉매는 SAPO-34 촉

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chungnam National University,  
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134,  
Korea  
Tel: +82 42 821 5898 e-mail: yh\_kim@cnu.ac.kr

메이다. SAPO-34 촉매는 8개의 산소 원자로 구성된  $3.8 \text{ \AA} \times 3.8 \text{ \AA}$  크기의 세공 입구와  $7.5 \text{ \AA} \times 8.2 \text{ \AA}$  크기의 내부 cage로 구성된 3차원적 카바자이트(chabazite) 구조를 가지고 있다. 이러한 작은 세공 입구로 인한 형상 선택성 때문에 SAPO-34 촉매는 DTO 및 MTO 반응에서 높은 경질 올레핀 선택도를 나타낸다[13-15]. 그러나 이러한 형상 선택성 때문에 SAPO-34 촉매의 수명이 짧은 단점이 있다. 반응이 진행되면서 촉매의 동공(cavity) 내에서 생성된 다환 방향족 화합물(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)은 작은 세공 입구를 통과할 수 없다. PAHs는 반응 중간체인 헥사메틸벤젠(hexamethylbenzene, HMB)의 축합 및 고리화 반응에 의해 생성되며 코크(coke)의 형성에 기인한다. SAPO-34 촉매 내부에 침적된 코크는 촉매 활성점을 막아 반응물과 생성물의 물질 전달을 방해하여 급격한 비활성화를 야기한다[16-18].

SAPO-34 촉매의 급격한 비활성화를 지연시키기 위해 반응물 및 생성물의 확산 경로를 증가시키거나 촉매의 결정 크기를 조절하는 방법들이 연구되어 오고 있다. 촉매의 결정 크기 감소 및 기공 크기의 증가는 반응물과 생성물의 물질 전달을 향상시킨다. 이로 인해 코크 침적에 의한 촉매의 비활성화가 지연되어 촉매 수명이 증가한다. 따라서 SAPO-34 촉매 결정을 개조하거나 메조 세공을 형성하기 위해 계면활성제, 유기 고분자 등을 메조 세공 주형물질로 사용한 많은 연구들이 진행되어 왔다[19-27]. Choi 등[19]은 SAPO-34 촉매의 산 처리를 통해 외부 표면의 침식과 함께 비 표면적 및 마이크로 세공 부피를 증가시켰고 이를 통해 촉매의 성능을 향상시켰다. Kang 등[20]은 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)를 2차 주형물질로 이용하여 메조 세공을 가진 SAPO-34 촉매를 제조하였다. CNT를 첨가하여 제조한 SAPO-34 촉매는 DTO 반응에서 기존 SAPO-34 촉매와 비교하여 가장 우수한 경질 올레핀 선택도와 수명을 나타냈다. Cui 등[21]은 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG)을 메조 세공 유도제로 사용하여 계층적인 구조를 가진 SAPO-34 촉매를 제조하였다.

한편, 키토산(chitosan)을 메조 세공 유도제로 사용하여 메조 세공을 형성하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[28-32]. 키토산은 자연에서 쉽게 수급이 가능해 경제적으로 큰 장점을 가지고 있다. Witton 등[28-30]은 키토산을 이용하여 다공성 실리카를 제조하였으며, 초기 혼합 gel의 pH와 키토산 첨가량 변화에 따라 다양한 계층적 구조를 가지는 실리카 복합체가 형성되었다고 보고하였다. 또한, 키토산을 바이오 주형물질로 사용하여 메조-마크로의 계층구조를 갖는 실리카 모노리스(monolith)의 합성도 보고하였다. Li 등[31]은 가교 결합된 키토산 하이드로겔(crosslinked chitosan hydrogels)을 제올라이트(zeolite) 합성 과정에 첨가하여 크기가 작은 제올라이트 결정을 생성했다고 보고하였다. 이와 같이, 다양한 연구 분야에서 메조 세공 유도제로 키토산을 적용하였다.

따라서 본 연구에서는 DTO 반응에서 SAPO-34 촉매의 성능 향상을 목적으로 키토산을 메조 세공 유도제로 사용하여 계층구조를 갖는 SAPO-34 촉매를 제조하고자 하였다. 최적의 촉매 제조 조건을 확인하기 위해 키토산의 첨가량을 변수로 하여 실험을 진행했다. 또한, SAPO-34 촉매의 합성 과정에서 메조 세공을 원활히 형성시키기 위해 키토산을 1 wt%의 아세트산 용액에 용해하여 사용하였다. 합성된 촉매의 물리화학적 특성은 XRD, SEM,  $N_2$  adsorption-desorption isotherm 및  $NH_3$ -TPD를 이용하여 분석하였다. DTO 반응을 수행하여 제조된 촉매의 수명과 경질 올레핀 선택도에 미치는 영향을 고찰하였다.

Table 1. Nomenclature of the Synthesized Catalysts

Nomenclature	Concentration of chitosan solution (wt%)
SAPO-34	0
SAPO-CHI 1	1
SAPO-CHI 2	2
SAPO-CHI 3	3
SAPO-CHI 4	4

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

SAPO-34 촉매의 합성을 위해 Si, Al, P의 전구체 물질로 각각 콜로이드 실리카(LUDOX-AS40, Sigma Aldrich, 40%), 알루미늄이소프로폭사이드(aluminium iso-propoxide, AIPP, Junsei, 99%), 인산(phosphoric acid, PA, Samchun chemicals, 85%)을 사용하였다. 구조 유도제(structure directing agents, SDAs)는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(tetraethylammonium hydroxide, TEOH, ACROS, 25%)와 디에틸아민(diethylamine, DEA, Junsei, 99%)을 사용하였다. 메조 세공 유도제인 키토산(chitosan, Sigma Aldrich, medium molecular weight)은 1 wt% 아세트산(acetic acid, Daejung, 99%) 용액에 용해하여 사용하였다.

SAPO-34 촉매는  $1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0.3 \text{ SiO}_2 : 1.0 \text{ TEOH} : 1.0 \text{ DEA}$ 의 몰 조성으로 합성하였다. 촉매를 합성하기 전에, 원하는 양의 키토산을 1 wt% 아세트산 용액에 넣고  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24 h 동안 교반하여 키토산 용액(1, 2, 3, 4 wt%)을 제조하였다. SAPO-34 촉매를 제조하기 위해 16.997 g의 증류수에 AIPP 16.240 g, DEA 2.908 g를 2 h 동안 혼합하였으며, 9.075 g의 인산을 적하하였다(mix A). 이와 동시에, 콜로이드 실리카 1.773 g과 TEOH 23.183 g을 혼합하였다(mix B). 이후, mix A와 mix B를 혼합하고 90 min 동안 교반하여 gel 혼합물을 얻었다. 키토산이 첨가된 SAPO-34 촉매의 gel 혼합물은 키토산 용액 5 g을 앞에서 언급한 gel 혼합물에 첨가한 후 2 h 동안 교반하여 얻어졌다. 이후, 최종 gel 혼합물을 teflon-lined autoclave에 옮겨  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 72 h 동안 수열 합성하였다. 결정화된 생성물을 증류수 및 에탄올로 여러 번 세척한 후 여과하였으며  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 12 h 동안 건조하였다. 건조된 생성물을  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6 h 동안 소성하여 최종 생성물인 SAPO-34 촉매 및 키토산이 첨가된 SAPO-34 촉매를 얻었다. 키토산을 첨가하여 제조된 SAPO-34 촉매는 합성에 사용된 키토산 용액의 농도에 따라 Table 1과 같이 명명하였다.

### 2.2. 특성 분석

제조된 촉매의 결정 구조는 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku DMAX-3500)을 통해  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ 의 범위에서 얻어졌다. XRD 분석의 측정 전압과 전류는 각각 40 kV 및 30 mA이며  $\text{CuK}\alpha$  복사에너지를 사용하였다. 촉매 결정 크기와 형태는 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi S-4800)으로 관찰하였다. 질소 흡탈착 등온선( $N_2$  adsorption-desorption isotherm, Micrometrics ASAP-2020 analyzer) 분석은 촉매의 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적과 기공 특성을 확인하기 위해 수행하였다. 또한, 산 특성은 Ammonia temperature programmed desorption ( $NH_3$ -TPD)을 이용하여 측정하였다. 먼저, 0.2 g의 시료를  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 He 흐름 하에 2 h 동안  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 활성화하였다. 이후,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 h 동안  $NH_3$ 를 촉매에 주입하여 흡착시켰다. 물리 흡착된  $NH_3$ 는 He를 충분히 흘려주

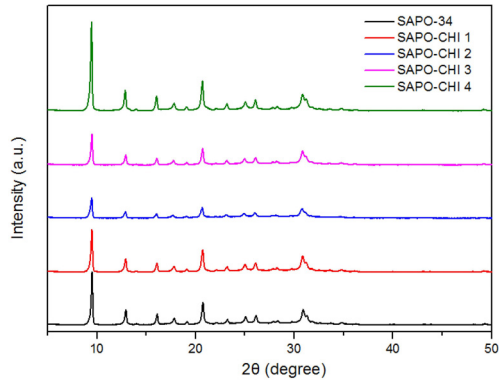


Figure 1. XRD patterns of modified SAPO-34 catalysts.

어 제거하였다. 화학 흡착된 NH<sub>3</sub>의 탈착은 100 °C부터 700 °C까지 10 °C · min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 30 mL · min<sup>-1</sup>의 He 흐름 하에 진행하였다. 탈착된 NH<sub>3</sub>는 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC, Donam DS-6200)을 통해 분석하였다.

### 2.3. DTO 반응

제조된 촉매의 DTO 반응은 고정층 석영 반응기(O.D. = 11 mm)를 이용하여 대기압에서 수행하였다. 0.2 g의 촉매를 반응기 중간에 충전한 후, 1 h 동안 400 °C에서 N<sub>2</sub> 분위기 하에 전처리하였다. 전처리 후, DME와 N<sub>2</sub>를 1 : 3의 부피비로 질량 유량 조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 공급하였다. DME의 WHSV (weight hourly space velocity)는 3.54 h<sup>-1</sup>을 유지하였다. 반응 생성물은 모세관 컬럼(capillary column, HP-plot Q, L 30 m × ID 0.32 mm)과 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)가 장착된 Online GC (HP 5890 plus)을 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매 특성 분석

합성된 촉매의 결정 구조를 파악하기 위해 XRD 분석을 실시하였고 그 결과를 Figure 1에 나타냈다. 모든 촉매는 이전 논문에서 보고된 카바자이트 구조에 해당하는 회절 피크 위치를 나타냈다[33]. 키토산을 첨가하여 제조한 SAPO-34 촉매는 기존의 SAPO-34 촉매와 비교하여 추가적인 회절 피크가 발생하지 않았다. 이는 촉매 제조 과정에서 키토산의 첨가가 촉매 결정 구조에 영향을 미치지 않았다는 것을 의미한다.

Figure 2는 SAPO-34 촉매와 키토산을 첨가하여 제조한 SAPO-34 촉매의 SEM 이미지이다. SAPO-34 촉매는 입방체 형태의 결정과 매끈한 표면을 나타냈다[33]. 또한, 키토산을 첨가하여 제조한 SAPO-34 촉매도 입방체 형태의 결정이 관찰되었다. 이는 키토산의 첨가가 결정 구조에 영향을 미치지 않았음을 의미한다. 반면, 첨가된 키토산의 양이 증가함에 따라 합성된 촉매의 결정 표면 거칠기가 커지는 것으로 나타났다. 특히, 상대적으로 높은 농도의 키토산 용액을 첨가하여 제조한 SAPO-CHI 3 촉매와 SAPO-CHI 4 촉매에서 주로 거친 표면이 관찰되었다. 이러한 거친 표면은 촉매 합성 과정 중 소성 단계에서 결정 내부에 존재하던 다량의 키토산이 연소되는 과정에서 발생하는 것으로 판단된다.

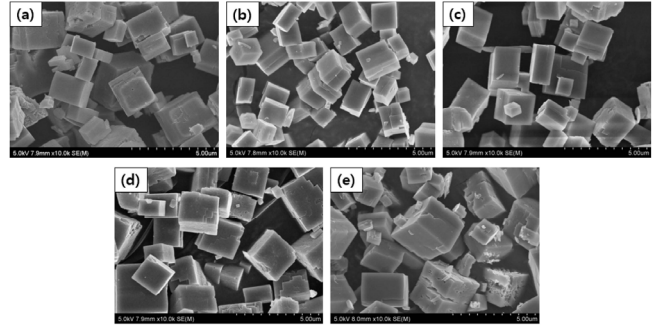


Figure 2. SEM images of modified catalysts: (a) SAPO-34, (b) SAPO-CHI 1, (c) SAPO-CHI 2, (d) SAPO-CHI 3, and (e) SAPO-CHI 4.

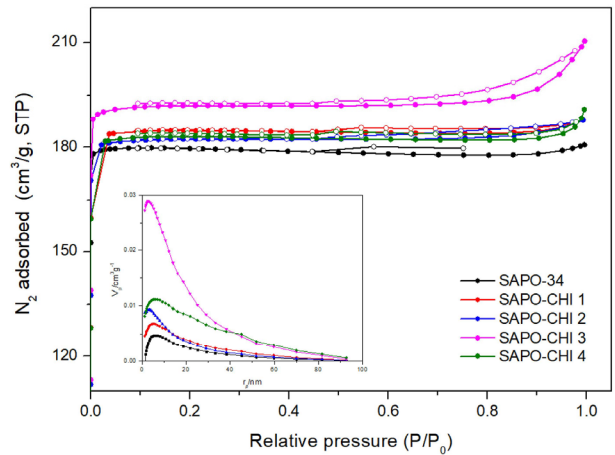


Figure 3. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of modified SAPO-34 catalysts.

합성된 촉매의 기공 특성을 분석하기 위해 질소 흡탈착 실험을 진행하였고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 합성된 모든 촉매는 IUPAC에서 정의한 마이크로세공 물질에 해당하는 type I의 흡착 등온선을 나타냈다. 키토산을 첨가하여 제조된 SAPO-34 촉매는 P/P<sub>0</sub> > 0.45의 상대 압력에서 히스테리시스(hysteresis)를 나타냈다. 이는 촉매 결정에 메조 세공이 존재한다는 것을 의미한다[21]. 특히, SAPO-CHI 3 촉매에서 가장 큰 히스테리시스가 관찰되었는데, 가장 많은 메조 세공이 형성되었다는 것을 의미한다. 이는 Figure 3의 BJH 결과로부터 SAPO-CHI 3 촉매에서 가장 많은 메조 세공이 형성되었다는 것과 잘 일치한다.

Table 2는 제조된 촉매의 세공 면적 및 부피를 정량화하여 나타낸 것이다. 키토산을 첨가하여 제조한 촉매는 키토산 첨가량이 3 wt%까지 증가하면서 넓은 비표면적 및 외부 표면적을 나타냈다. 또한, 메조-마이크로 세공의 부피도 증가하였는데 특히 메조 세공의 부피가 크게 증가한 것으로 관찰되었다. 이는 첨가된 키토산이 촉매 결정을 구성하는 골격 원자와 잘 혼합되어 메조 세공 네트워크를 형성했음을 의미한다. 그러나 4 wt%의 키토산을 첨가하여 제조한 SAPO-CHI 4 촉매의 경우, 표면적 및 세공 부피가 감소하였다. 이는 SEM 결과에서 볼 수 있듯이 다량의 키토산 첨가로 인해 결정 성장에 안 좋은 영향을 미쳐 표면적 및 세공 부피가 감소되었다는 것을 의미한다.

Figure 4는 온도 증가에 따라 촉매에 흡착된 암모니아의 탈착 특성을 분석한 결과이며, 이를 정량적으로 계산하여 Table 3에 나타내었다. 제조된 모든 촉매는 저온(290~310 °C)과 고온(470~490 °C)에서

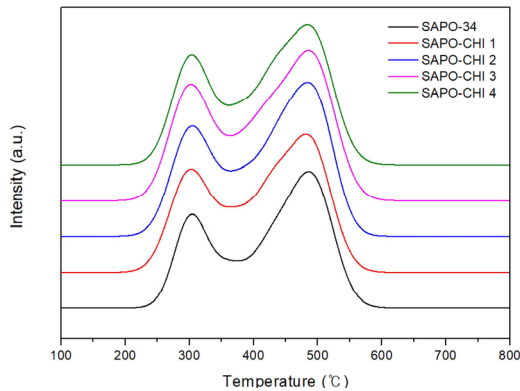
**Table 2. Textural Properties of Modified SAPO-34 Catalysts**

Catalyst	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	S <sub>ext</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	V <sub>Total</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	V <sub>meso</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
SAPO-34	536	525	11	0.279	0.274	0.005
SAPO-CHI 1	544	531	13	0.291	0.280	0.011
SAPO-CHI 2	551	534	17	0.290	0.275	0.015
SAPO-CHI 3	567	540	27	0.323	0.286	0.037
SAPO-CHI 4	550	531	19	0.292	0.276	0.016

<sup>a</sup> BET surface area and total pore volume were derived by applying the multi-point BET-model. <sup>b</sup> External surface area and micropore volume determined by t-plot. <sup>c</sup> S<sub>micro</sub> = S<sub>BET</sub> - S<sub>ext</sub>, V<sub>meso</sub> = V<sub>total</sub> - V<sub>micro</sub>.

**Table 3. Acidity Measurements of Modified SAPO-34 Catalysts**

Catalyst	Acidity: NH <sub>3</sub> desorption amounts (mmol · g <sup>-1</sup> )		
	Weak (290~310 °C)	Strong (470~490 °C)	Total amount
SAPO-34	0.683	1.287	1.970
SAPO-CHI 1	0.978	1.276	2.254
SAPO-CHI 2	1.087	1.347	2.434
SAPO-CHI 3	1.183	1.316	2.500
SAPO-CHI 4	1.004	1.259	2.263



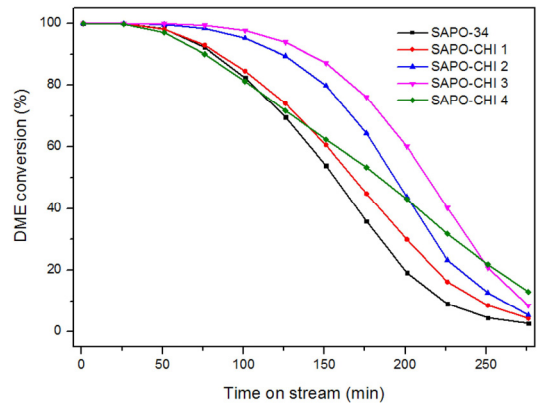
**Figure 4. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of modified SAPO-34 catalysts.**

전형적인 두 개의 암모니아 탈착 피크를 나타내었다. 저온 부분의 암모니아 탈착 피크는 SAPO-34 촉매의 약산 점으로 작용하며 고온 부분의 암모니아 탈착 피크는 강산 점에 기인하는 것으로 보고되었다 [34]. Figure 4에서 키토산을 첨가하여 제조한 SAPO-34 촉매는 기존의 SAPO-34 촉매와 비교하여 피크의 이동이 크게 관측되지 않았다. 피크의 위치는 산 점의 세기를 의미하는데[27], 키토산의 첨가가 촉매의 산 세기에 영향을 미치지 않았다는 것을 나타낸다. 반면에, 키토산으로 개조된 SAPO-34 촉매의 약산 점 농도가 기존의 SAPO-34 촉매와 비교하여 상당히 증가한 것을 Table 3에서 확인하였다. 특히, SAPO-CHI 3 촉매의 약산 점 농도는 기존 SAPO-34 촉매의 농도보다 약 1.7배 향상된 1.183 mmol · g<sup>-1</sup>을 나타내었다. 약산 점에 해당하는 저온에서의 탈착 피크는 촉매 표면에 존재하는 hydroxyl group (P-OH, Si-OH and Al-OH)에 기인한 것으로 알려져 있다[35]. 그러므로 질소 흡탈착 실험을 통해 관찰된 외부 표면적의 증가로 인해 촉매 표면에 다량의 hydroxyl group이 존재하여 약산 점이 증가하는 것으로 사료된다.

키토산을 첨가하여 SAPO-34 촉매를 제조할 때, 촉매 결정 내에 메조 세공이 형성되는 과정을 Figure 5에 나타내었다. 촉매 합성 단계에



**Figure 5. The proposed routes for mesopore formation in a SAPO-34 catalyst.**



**Figure 6. DME conversion over modified SAPO-34 catalysts.**

서 키토산이 용해된 아세트산 용액을 합성 gel에 첨가하여 균일하게 분산시켰다. 합성 gel에 분산된 키토산은 수열 합성 단계에서 촉매 결정 구조를 구성하는 골격 원자들과 함께 결정화된다. 이후, 촉매 결정 내부에 존재하는 키토산은 소성 과정에서 제거된다. 소성을 통한 키토산의 제거는 촉매 결정 내에 빈 공간을 유도하게 되는데 이는 촉매에 메조 세공이 형성되었음을 의미한다.

**3.2. DTO 반응에서의 촉매 활성**

DTO 반응은 400 °C에서 고정층 반응기로 수행하였으며 시간의 흐름에 따른 DME 전환율을 Figure 6에 나타내었다. 반응 초기 DME 전환율은 합성된 모든 촉매에서 100%의 전환율을 나타내었으나, 시간의 흐름에 따라 급격한 비활성화가 일어나 감소하였다. 이러한 비활성화는 코크 침적으로 인한 활성 점의 손실 및 반응물과 생성물 간의 물질 전달 방해에 기인한다[22]. 촉매 수명은 DME 전환율이 90% 이상 유지될 때의 시간으로 정의하였고 이를 Table 4에 나타내었다. SAPO-34 CHI 4를 제외하고 키토산으로 개조된 모든 촉매는 SAPO-34 촉매보다 향상된 촉매 수명을 나타내었다. 특히, 3 wt%의 키토산을 첨가하

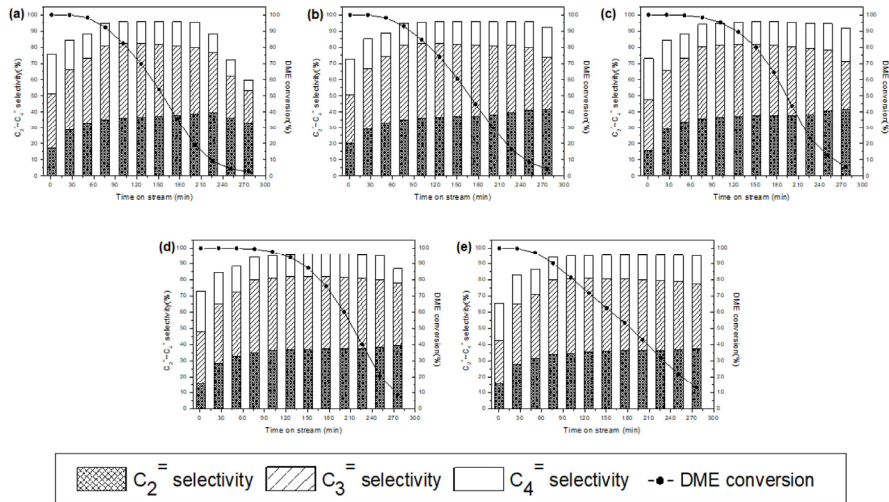


Figure 7. Selectivity for light olefins over modified catalysts: (a) SAPO-34, (b) SAPO-CHI 1, (c) SAPO-CHI 2, (d) SAPO-CHI 3, and (e) SAPO-CHI 4.

Table 4. Catalytic Lifetime of Modified SAPO-34 Catalysts

Catalyst	Life time <sup>a</sup> (min)
SAPO-34	82
SAPO-CHI 1	85
SAPO-CHI 2	122
SAPO-CHI 3	140
SAPO-CHI 4	76

<sup>a</sup> The catalyst lifetime is defined as the time during the reaction until DME conversion drops below 90%.

여 제조한 SAPO-CHI 3 촉매는 140 min의 가장 긴 촉매 수명을 보였으며 기존 SAPO-34 촉매와 비교하여 약 1.7배 향상된 촉매 수명을 나타냈다. 이러한 촉매 수명의 증가는 먼저 기공 특성의 변화와 관련이 있다. 키토산을 첨가하여 제조된 촉매는 기존의 SAPO-34 촉매보다 표면적(비표면적, 외부표면적)과 마이크로-메조 세공 부피가 증가했다. 특히, 메조 세공 부피의 증가는 SAPO-34 촉매의 겉 표면에서 나타날 수 있는 코크 침적으로 인한 물질 전달의 제한 현상을 완화하는 역할을 하는 것으로 사료된다[25]. 한편, 3 wt%까지 키토산으로 개조된 SAPO-34 촉매에서 약산 점의 농도가 증가한 것으로 나타났다. 약산 점의 농도 증가는 온화한 반응을 유도함으로써 촉매 표면 위 코크의 침적과 촉매의 비활성화를 지연시키는 효과가 있는 것으로 보인다[36]. 그러나 4 wt%의 과량으로 키토산을 첨가하여 제조한 SAPO-CHI 4 촉매는 가장 짧은 수명을 보였으며, 촉매의 결정 크기가 상대적으로 불균일한 특성을 나타내었다. 즉, 키토산의 농도가 상대적으로 매우 높으면, SAPO-34 촉매의 결정 성장에 나쁜 영향을 미치는 것으로 사료된다. 결과적으로, 최적의 촉매를 제조하기 위한 키토산의 첨가량은 3 wt%임을 확인하였다.

Figure 7은 DTO 반응에서 합성된 촉매들의 경질 올레핀 선택도를 나타낸 결과이다. 반응 초기 경질 올레핀 선택도는 약 70%로 관찰되었다. 반응 시간이 75 min 경과했을 때, 경질 올레핀 선택도는 증가하여 약 90%에 도달했다. 기존의 SAPO-34 촉매와 비교하여 키토산을 첨가하여 제조한 SAPO-34 촉매는 향상된 경질 올레핀 선택도를 나타내었다. 특히, 90% 이상의 경질 올레핀 선택도를 상당히 오랜 시간 유

지하였다. 이는 키토산의 도입으로 메조 세공이 증가하여 기공 내부에 코크 침적이 지연되어 경질 올레핀 선택도가 더 오래 유지된 것으로 사료된다[26]. 또한, 프로필렌의 선택도 증가가 관찰되었다. 이는 기공 크기가 증가함에 따라 상대적으로 크기가 큰 프로필렌이 넓어진 세공 입구를 더욱 원활하게 통과하였음을 의미한다. 결론적으로, 키토산의 첨가는 SAPO-34 촉매에 메조 세공을 도입하였으며 기공 크기를 증가시켰다. 그 결과, 반응물 및 생성물의 물질 전달을 향상시켰으며 코크 침적 속도를 저하시켰다. 또한, 키토산으로 개조된 SAPO-34 촉매는 온화한 반응을 유도하는 약산 점의 농도가 증가했다[36]. 이로 인해, 키토산으로 개조된 SAPO-34 촉매는 DTO 반응에서 코크 침적에 의한 비활성화가 지연되어 향상된 수명과 경질 올레핀 선택도를 나타내는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 DTO 반응에서 촉매 수명 향상을 목적으로 메조 세공 유도제로서 키토산을 이용하여 SAPO-34 촉매를 제조하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다. 키토산을 첨가하여 제조한 SAPO-34 촉매는 기존의 SAPO-34 촉매와 동일한 입방체 형태와 결정 구조를 나타낸 것을 확인하였다. 표면적, 메조 세공 부피 및 약산 점의 농도는 키토산 첨가량이 3 wt%까지 늘어남에 따라 증가하였으나, 4 wt%의 키토산을 첨가했을 경우 세공 및 산 점을 구성하는 결정 성장에 나쁜 영향을 미치는 것으로 나타났다. 3 wt%의 키토산을 첨가하여 제조한 촉매(SAPO-CHI 3)는 약산 점의 농도가 가장 높았으며, 표면적 및 메조 세공 부피가 크게 증가하였다. 그 결과, DTO 반응에서 SAPO-CHI 3 촉매는 우수한 비활성화 지연 효과와 함께 SAPO-34 촉매(82 min)와 비교하여 가장 긴 촉매 수명(140 min)을 나타냈다. 또한, 경질 올레핀 생성물 중 프로필렌에 대한 선택도 향상 효과가 가장 높은 것으로 관찰되었다.

#### 감 사

This work was supported by research fund of Chungnam National University.

## References

1. T. Ren, M. K. Patel, and K. Blok, Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO<sub>2</sub> emissions and production costs, *Energy*, **33**, 817-833 (2008).
2. 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).
3. 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 (2001).
4. E. S. Yi, and S. R. Hong, Gas permeation characteristics of PEBAX-PEI composite membranes containing ZIF-8 modified with amine, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 679-687 (2020).
5. J. Y. Jung, Y. M. Lee, and E. Y. Lee, Value-added utilization of lignin residue from pretreatment process of lignocellulosic biomass, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 135-144 (2016).
6. T. Ren, M. Patel, and K. Blok, Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, *Energy*, **31**, 425-451 (2006).
7. T. A. Semelsberger, R. L. Borup, and H. L. Greene, Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, *J. Power Sources*, **156**, 497-511 (2006).
8. 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).
9. N. Fatourehchi, M. Sohrabi, S. J. Royae, and S. M. Mirarefin, Preparation of SAPO-34 catalyst and presentation of a kinetic model for methanol to olefin process (MTO), *Chem. Eng. Res. Des.*, **89**, 811-816 (2011).
10. X. Wu, M. G. Abraha, and R. G. Anthony, Methanol conversion on SAPO-34: Reaction condition for fixed-bed reactor, *Appl. Catal. A: Gen.*, **260**, 63-69 (2004).
11. S. C. Baek, Y. J. Lee, and G. W. Jeon, Effect of water addition on the conversion of dimethyl ether to light olefins over SAPO-34, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 345-349 (2006).
12. H. S. Kim, S. G. Lee, K. H. Choi, D. H. Lee, C. S. Park, and Y. H. Kim, Effects of Co/Al and Si/Al molar ratios on DTO (dimethyl ether to olefins) reaction over CoAPSO-34 catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 138-144 (2015).
13. Z. Jie, C. Yu, N. Zeeshan, W. Yao, and W. Fei, *In situ* synthesis of SAPO-34 zeolites in kaolin microspheres for a fluidized methanol or dimethyl ether to olefins process, *Chin. J. Chem. Eng.*, **18**, 979-987 (2010).
14. I. M. Dahl and S. Kolboe, On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: I. Isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol, *J. Catal.*, **149**, 458-464 (1994).
15. Y. J. Lee, S. C. Baek, and K. W. Jun, Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method, *Appl. Catal. A: Gen.*, **329**, 130-136 (2007).
16. B. G. Min and G. Seo, Mechanism of methanol conversion over zeolite and molecular sieve catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 329-339 (2006).
17. A. T. Aguayo, A. E. Campo, A. G. Gayubo, A. Tarrío, and J. Bilbao, Deactivation by coke of a catalyst based on a SAPO-34 in the transformation of methanol into olefins, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 315-321 (1999).
18. 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).
19. K. H. Choi, D. H. Lee, H. S. Kim, C. S. Park, and Y. H. Kim, Effects of acid treatment of SAPO-34 on the catalytic lifetime and light olefin selectivity during DTO reaction, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 217-223 (2015).
20. E. J. Kang, D. H. Lee, H. S. Kim, K. H. Choi, C. S. Park, and Y. H. Kim, Conversion of DME to light olefins over mesoporous SAPO-34 catalyst prepared by carbon nanotube template, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 34-40 (2014).
21. Y. Cui, Q. Zhang, J. He, Y. Wang, and F. Wei, Pore-structure-mediated hierarchical SAPO-34: Facile synthesis, tunable nanostructure, and catalysis applications for the conversion of dimethyl ether into olefins, *Particuology*, **11**, 468-474 (2013).
22. X. Chen, A. Vicente, Z. Qin, V. Ruaux, J. P. Gilson, and V. Valtchev, The preparation of hierarchical SAPO-34 crystals via post-synthesis fluoride etching, *Chem. Commun.*, **52**, 3512-3515 (2016).
23. A. K. Singh, R. Yadav, and A. Sakthivel, Synthesis, characterization, and catalytic application of mesoporous SAPO-34 (MESO-SAPO-34) molecular sieves, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **181**, 166-174 (2013).
24. J. Y. Kim, J. Kim, S. T. Yang, and W. S. Ahn, Mesoporous SAPO-34 with amine-grafting for CO<sub>2</sub> capture, *Fuel*, **108**, 515-520 (2013).
25. Q. Sun, N. Wang, D. Xi, M. Yang, and J. Yu, Organosilane surfactant-directed synthesis of hierarchical porous SAPO-34 catalysts with excellent MTO performance, *Chem. Commun.*, **50**, 6502-6505 (2014).
26. Q. Sun, N. Wang, G. Guo, X. Chen, and J. Yu, Synthesis of tri-level hierarchical SAPO-34 zeolite with intracrystalline micro-meso-macroporosity showing superior MTO performance, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19783-19789 (2015).
27. K. Song, Y. C. Yoon, C. S. Park, and Y. H. Kim, Effect of etching treatment of SAPO-34 catalyst on dimethyl ether to olefins reaction, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 20-27 (2021).
28. T. Witton, S. Tepsam, P. Kittipokin, B. Embley, and M. Chareonpanich, Effect of pH and chitosan concentration on precipitation and morphology of hierarchical porous silica, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 3513-3519 (2011).
29. T. Witton and M. Chareonpanich, Synthesis of hierarchical meso-macroporous silica monolith using chitosan as biotemplate and its application as polyethyleneimine support for CO<sub>2</sub> capture, *Mater. Lett.*, **81**, 181-184 (2012).
30. T. Witton, M. Chareonpanich, and J. Limtrakul, Size control of nanostructured silica using chitosan template and fractal geometry: Effect of chitosan/silica ratio and aging temperature, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **56**, 270-277 (2010).
31. D. Li, Y. Huang, K. R. Ratnac, S. P. Ringer, and H. Wang, Zeolite crystallization in crosslinked chitosan hydrogels: Crystal size control and chitosan removal, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 416-423 (2008).
32. V. Pedroni, P. C. Schulz, M. E. G. Ferreira, and M. A. Morini, A chitosan-templated monolithic siliceous mesoporous-macroporous material, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 964-971 (2000).
33. 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, *Appl. Chem. Eng.*, **19**, 559-567 (2008).
34. F. Lónyi and J. Valyon, On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **47**, 293-301 (2001).
35. P. Wang, D. Yang, J. Hu, J. Xu, and G. Lu, Synthesis of SAPO-34 with small and tunable crystallite size by two-step hydrothermal crystallization and its catalytic performance for MTO reaction, *Catal. Today*, **212**, 62.e1-62.e8 (2013).
36. H. S. Kim, S. G. Lee, Y. H. Kim, D. H. Lee, J. B. Lee, and C. S. Park, Improvement of lifetime using transition metal-incorporated SAPO-34 catalysts in conversion of dimethyl ether to light olefins, *J. Nanomater.*, **2013**, 1-9 (2013).

#### Authors

- Young Chan Yoon; M.Sc., Graduate Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; yyc7279@naver.com
- Kang Song; B.Sc., Master Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; thdrkd1203@naver.com
- Jeong Hyeon Lim; B.Sc., Master Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; limjh0624@naver.com
- Ju Sik Park; Ph.D., Senior Researcher, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Republic of Korea; cspark@kier.re.kr
- Young Ho Kim; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; yh\_kim@cnu.ac.kr