

Gallozeolite 촉매에 의한 저급탄화수소의 방향족화합물로 의 전환반응

김재승·서 곤*·김진환·박남국

전남대학교 공과대학 화학공학과
*전남대학교 공과대학 공업화학과
(1988년 11월 17일 접수, 1989년 5월 24일 채택)

Catalytic Conversions of Lower Hydrocarbons to Aromatic Compounds over Gallozeolites

Jae-Seung Kim, Gon Seo*, Jin-Hwan Kim, and Nam-Cook Park

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Department of Chemical Technology, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received 17 November 1988; accepted 24 May 1989)

요 약

실리카라이트의 실리콘 대신 갈륨이 치환된 갈로제올라이트 촉매상에서 프로필렌, 프로판 및 n-펜탄의 방향족화합물로 의 전환반응을 연구하였다. 암모니아와 프로필렌의 TPD 및 반응물질의 유효확산계수와 관련하여 갈로제올라이트의 반응별 촉매특성을 조사하였다. 방향족화합물의 선택도는 HZSM-5에 비하여 갈륨이 치환된 촉매에서 더 컸으며 갈륨의 치환효과는 프로판 > n-펜탄 > 프로필렌의 순으로 나타났다. 갈로제올라이트에서는 반응물인 저급탄화수소의 유효확산계수와 올레핀의 흡착세기가 크기 때문에 방향족화합물의 선택도가 커진 것으로 고찰되었다.

Abstract—Catalytic conversions of propylene, propane and n-pentane to aromatic hydrocarbons over gallium-substituted silicalites were studied. Temperature-programmed desorptions (TPD) with ammonia and propylene and intracrystalline effective diffusivity measurements of reactants were carried out to investigate the catalytic properties of gallozeolites for each reaction. The selectivity for aromatic compounds was higher over the gallium-substituted catalysts than over HZSM-5 and the effect of gallium on the selectivity for aromatic compounds was found to be in the order of propane > n-pentane > propylene. It was explained that the higher selectivity for aromatic compounds over gallozeolites might be attributed to great adsorption strengths of olefins and high effective diffusivities of lower hydrocarbons.

1. 서 론

정유 및 석유화학공업의 발달과 원유자원의 수요증대로 인하여 저급탄화수소로부터 효율적인 화학공업의 원료를 확보하려는 시도가 실용화되고 있다. 특히 원유에 비하여 가격이 저렴한 LPG 등에 포함되어 원료로 사

용되고 있는 프로판, 부탄 등의 파라핀계 탄화수소를 탈수소 고리화시켜 화학공업의 주요 원료인 벤젠 등의 방향족탄화수소로 전환시키는 촉매반응은 매우 유효한 일이다. 최근 ZSM-5 제올라이트에 Ga(III)나 Zn(II)을 이온교환시킨 촉매를 이용하여 저급탄화수소로부터 방향족탄화수소의 전환반응이 많이 연구[1]되고 있

다. ZSM-5 제올라이트 촉매는 특이한 세공구조에 의한 형상선택성을 보이고 또 세공내 강한 산점과 Ga(III) 등 금속이온의 촉매작용 및 독특한 결정구조에 의한 확산과정 제어로 방향족화합물에 대한 선택성이 큰 것으로 알려졌다. Ono 등[2]이나 Inui와 Okazumi[3]는 ZSM-5 촉매에 Ga나 Zn 또는 Pt 등을 이온교환하여 촉매의 활성을 조사하고 방향족화합물의 생성경로에 관하여 보고한 바 있다.

그러나 최근에 Ga 등 금속이온을 이온교환에 의한 금속이온 치환보다 ZSM-5 제올라이트의 골격내에 금속이온을 포함시키는 방법으로 제조한 갈로제올라이트(gallozeolite) 촉매가 개발[4, 5]되고 또 파라핀 등 저급탄화수소의 방향족화합물로의 전환반응에 이 촉매의 활성이 유효하다는 보고[6, 7]가 있어 Ga 이온의 존재 형태에 따른 반응활성과 촉매의 특성에 관한 연구는 의의 있으리라 생각된다.

본 연구는 프로판, 프로필렌 및 n-펜탄을 화학공업의 주 원료인 벤젠 등 방향족탄화수소로 전환시키는 촉매반응을 골격 속에 Ga(III)을 포함시킨 갈로제올라이트 촉매에서 조사하였다. 전자현미경 사진(SEM)과 X-ray 회절 분석으로 갈로제올라이트의 구조를 조사하고 반응조건에 따른 촉매활성과 생성물 분포를 검토하였다. 또 촉매들의 반응활성을 암모니아와 프로필렌의 TPD로 구한 산성도와 프로필렌, 프로판, n-펜탄 및 벤젠의 유효산화계수와 관련하여 고찰함으로써 갈륨의 효과와 갈로제올라이트 촉매의 반응별 촉매특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 조제

HZSM-5 제올라이트 촉매는 Mobil사의 특허[8]에 준하여 조제하였다. Tetra-propyl ammonium hydroxide(Fluka 20%, 이하(TPA)₂O로 약기함), sodium hydroxide(Kusan G.R.), sodium aluminate(Junsei E.P.), colloidal silica(Dupont Ludox HS-40)를 5(TPA)₂O-1.5Na₂O-Al₂O₃-95SiO₂-4000H₂O의 조성으로 혼합하여 150-170°C의 고압 반응솔에서 3-4일 동안 숙성시킨 후 물로 씻고 여과하여 100°C로 24시간 건조시켰다. 이 건조물을 600°C에서 3시간 동안 소성시킨 후 1N-HCl 용액으로 80°C에서 3일 동안 이온교환시켜 HZSM-5(Si/Al=63)를 조제하였다. 갈로제올라이트 촉매는 알루미늄이 포함되지 않

은 실리카라이트[(TPA)₂O-20SiO₂-800H₂O]를 합성하여 여기에 gallium nitrate hydrate와 sodium hydroxide를 적당량 섞어 100°C의 고압 반응솔에서 24시간 숙성시킨 후 세척하고 여과하여 100°C로 24시간 건조시켜 조제하였다.

2-2. 촉매의 구조분석

촉매의 결정구조는 분말법에 의한 X-선 회절분석(Geigerflex, Rigaku Co., Japan)으로, 촉매들의 표면구조는 전자현미경 사진분석(JSM-35C, JEOL Co., Japan)으로, 촉매표면적은 질소흡착법으로 조사하였다.

2-3. 촉매의 확산도 측정[9]

촉매의 입자내 확산계수는 Cahn Electrobalance를 주체로 한 흡착장치에서 측정하였다. 촉매 약 0.15g을 sample tube에 넣고 전기로를 사용하여 320°C까지 서서히 가열하면서 10⁻⁴ Torr 이하의 진공으로 5시간 이상 outgassing하여 촉매의 무게가 일정하게 된 후 sample tube를 실온까지 냉각시켰으며 환원조를 사용하여 sample tube를 실험온도인 25°C로 유지하였다. 흡착가스는 압력을 1.70 mmHg까지 순간적으로 도입하여 시간에 따른 흡착량의 변화를 측정하였다.

2-4. 승온탈착법에 의한 촉매의 산성도 측정[10]

촉매 0.20g을 관형 석영반응기(I.D. 6mm)에 충전시키고 400°C에서 30분 동안 75 cc/min의 헬륨가스로 전처리시킨 다음 80°C에서 충분히 포화되도록 암모니아를 흡착시켰다. 계내의 암모니아 및 물리흡착된 암모니아를 제거하기 위하여 80°C에서 100분 동안 250 cc/min의 헬륨가스를 배기시킨 다음 9°C/min의 속도로 800°C까지 승온시키면서 탈착된 암모니아를 TCD cell로 직접 감지하여 TPD 곡선을 얻었다. 프로필렌의 승온탈착곡선은 동일하게 전처리하여 40°C에서 포화되도록 흡착시킨 후 9°C/min로 400°C까지 승온시켜 얻었다.

2-5. 유통계 반응실험

본 연구에 사용된 실험장치는 상압 고정층 유통계 반응장치로서 계 전체는 반응물과 생성물이 응축되지 않도록 열선과 heating band를 감아 100°C로 유지하였다.

기상반응물(프로판, 프로필렌)은 산소 제거장치를

통과시켜 needle valve로 소정의 유량으로 조절하여 반응기로 직접 보냈으며 액상반응물인 n-펜탄은 주사식 펌프에 의하여 증발관을 거쳐 반응기에 도입되었다. 반응기는 내경 1cm, 길이 30cm인 Pyrex 유리관을 사용하였으며 촉매는 반응기 중심부의 glass wool bed 상에 충전하고 그 외의 부분은 Raschig ring을 채워 반응물이 균일하게 촉매층을 통과하도록 하였다. 촉매층의 온도는 촉매 중심부에 chromel-alumel 열전쌍을 삽입하여 자동온도조절기로 조절하고 온도기록계에 기록하였다.

반응물과 생성물의 분석에는 gas sampler가 연결된 gas chromatograph(Model G.C.-6AM, Shimadzu Co., Japan)을 사용하였고 분석결과는 data processor(Chromatopac C-R1B, Shimadzu Co., Japan)를 이용하였다. 분석 column의 충전물로는 Porapak Q를 사용하였으며 column 온도는 40°C에서 220°C까지 15°C/min로 승온시켰다.

반응물의 전화율과 방향족화합물을 포함한 생성물에 대한 선택도는 탄소수를 기준으로 하여 다음과 같이 정의하였다.

Conversion(X) =

$$\frac{\text{Number of moles of feed consumed}}{\text{Number of moles of feed}} \times 100$$

Selectivity(S) =

$$\frac{\text{Number of moles of hydrocarbon produced} \times \text{Number of C atoms}}{\text{Number of moles of feed} \times \alpha} \times 100$$

Yield(Y) = X × S

where, α : propylene and propane = 3
n-pentane = 5

3. 결과 및 고찰

3-1. 갈륨이 치환된 제올라이트 촉매의 물성

Table 1에는 수열반응 조건을 달리하여 실리카라이트의 실리콘 일부를 갈륨으로 치환시켜 제조한 제올라이트 촉매의 조성과 표면적을 정리하였다. 소량의 갈륨이 치환된 GaSil-1은 출발물질인 실리카라이트와 비슷한 표면적을 보여주어 소량 치환시에는 세공구조는 달라지지 않는 것으로 생각되며 알칼리도와 Ga₂O₃의 농도를 높여 제조한 GaSil-2는 갈륨의 함량이 높았으나 표면적이 크게 감소하였다. Fig. 1에는 HZSM-5 제올

Table 1. Chemical composition and surface areas of Ga-containing ZSM-5 catalysts

Catalyst	Composition [wt%]			Weight ratio		Surface area m ² /g
	SiO ₂	Ga ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ga/Si	Si/Al	
GaSil-1	90.3	1.95	—	0.014	—	376
GaSil-2	76.3	16.0	—	0.133	—	260
Silicalite	92.5	—	—	—	—	381
HZSM-5	90.8	—	1.21	—	63	385

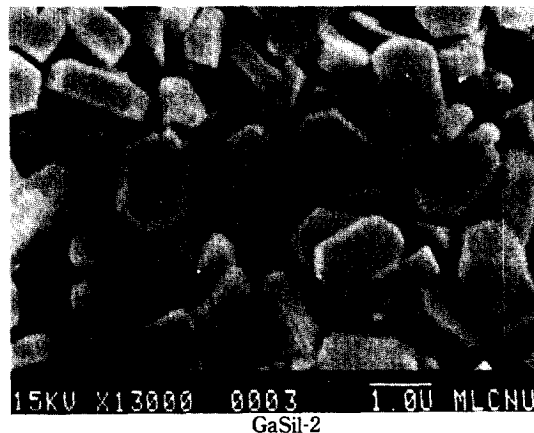
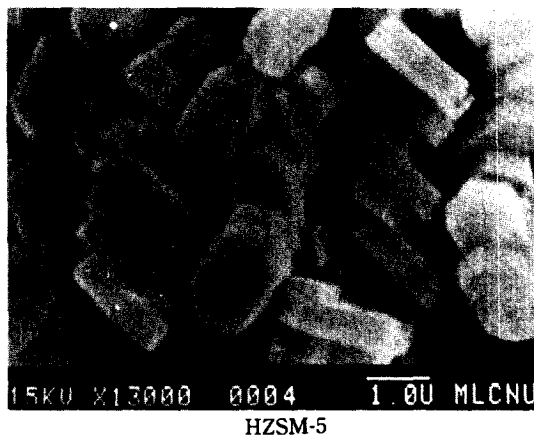


Fig. 1. Scanning electron microscope photographs of HZSM-5 and GaSil-2.

라이트와 갈로제올라이트 촉매의 전자현미경 사진을 보았다. 모두 뚜렷한 6각형 결정으로 갈륨이 치환되어도 결정모양은 실리카라이트의 구조와 동일하였다. 치환 전후의 X-선 회절패턴을 Fig. 2에 비교하였는데 갈륨이 치환되어도 X-선 회절패턴이 전혀 달라지지 않았다. 표면적이 30% 정도 감소된 GaSil-2 촉매에서는

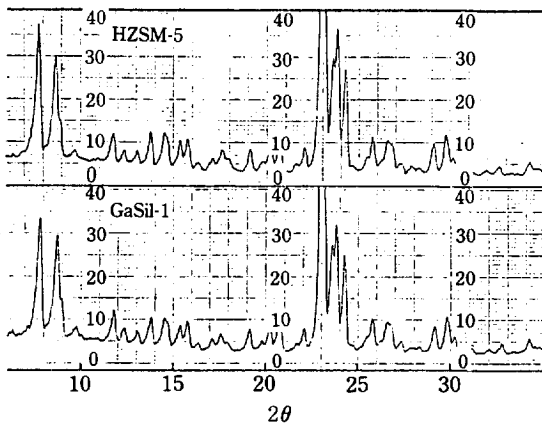


Fig. 2. XRD patterns of the HZSM-5 and GaSil-2.

모든 Ga 이 모두 실리콘과 치환되었다고 보기 어려우나 X-선 회절패턴이 달라지지 않고 Ga_2O_3 의 회절피크가 관찰되지 않아 갈륨의 치환으로 실리카라이트의 결정구조가 크게 부서지거나 Ga_2O_3 가 결정 외표면에 덩어리져 존재할 가능성은 희박하다고 보여진다. Ga_2O_3 의 일부는 치환대신 세공내에 작게 분산되어 존재하여 표면적은 감소시키나 X-선 회절패턴으로는 관찰되지 않는 것으로 생각된다.

산성을 보이지 않는 실리카라이트를 제외한 나머지 촉매의 암모니아 승온탈착곡선을 Fig. 3에 보였다. 실리카라이트는 암모니아가 흡착되지 않으나, 실리콘 일부를 갈륨으로 치환시키면 산성을 보여 HZSM-5와 유사한 암모니아의 승온탈착곡선이 얻어졌다. Ga/Si 비가 0.014인 GaSil-1 촉매는 Si/Al 비가 63인 HZSM-5와 형태는 거의 같으나 탈착량이 약간 적은 승온탈착곡선을 보인다. 이는 GaSil-1 촉매내 갈륨의 대부분이 골격내의 실리콘과 치환되어 존재함을 보여주

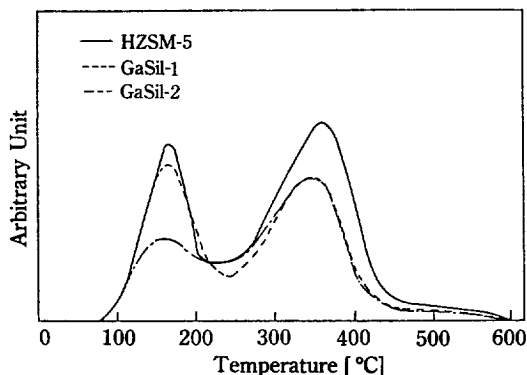


Fig. 3. TPD spectra of ammonia from HZSM-5 and Ga-substituted catalysts.

는 것으로 탈착량이 약간 작은 것은 Ga/Si 비가 작은 데 기인하는 것으로 설명될 수 있다. 이에 비해 Ga/Si 비가 0.133으로 GaSil-1 촉매보다 갈륨의 치환량이 현저히 높은 GaSil-2 촉매는 높은 온도에서의 탈착피크는 비슷하나 낮은 온도에서의 탈착피크는 더 낮다. 갈륨의 치환량이 많아지면 암모니아의 탈착량이 증가될 것으로 예상되나 도리어 낮아지는 것은 일부의 갈륨이 골격내에 치환되는 대신 산화물 형태로 세공내에 존재하기 때문이 아닌가 생각한다. HZSM-5($SiO_2/Al_2O_3=62$) 제올라이트를 갈륨으로 이온교환시키면 1.2wt% 정도만 이온교환되고 그 외는 산화물로 존재한다고 보고[11]된 바 있고 또 X-선 회절패턴이나 결정 모양은 달라지지 않으나 표면적이 감소된 점을 고려한다면 GaSil-2 촉매에서는 상당량의 갈륨이 산화물 형태로 존재한다고 보여진다.

3-2. 탄화수소의 확산 및 흡착세기

갈륨의 치환이 탄화수소의 확산에 미치는 영향을 조사하였다. 정용 정압하에서 구형 고체내의 확산에 대한 Crank 식[9]을 이용하여 흡착속도로부터 유효확산계수를 결정하였다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\left(\frac{n^2 \pi^2 D_t t}{R^2}\right)\right] \quad (1)$$

식 (1)은 확산시간이 짧은 경우 다음 (2)식으로 간단히 할 수 있어, 시간 t 에 대한 M_t/M_∞ 의 그래프에서 유효확산계수 D_t 를 결정할 수 있다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \left(\frac{D_t t}{R^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Fig. 4는 HZSM-5와 갈륨이 치환된 촉매에서 프로판의 흡착과정을 보였다. 확산시간이 짧은 범위, 즉 M_t/M_∞ 가 0.2 이하인 범위에서는 직선적인 경향을 보여주었으며 이로부터 유효확산계수를 결정하였다. 상에서 측정된 흡착과정에서 결정된 프로판, 프로필렌, n-펜탄 및 벤젠의 유효확산계수를 Table 2에 정리하였다.

HZSM-5 제올라이트에서는 어느 기체에서나 유효확산계수가 $0.45-0.92 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 이에 비해 갈륨이 치환된 촉매에서는 유효확산계수가 $1.6-3.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로써 유효확산계수가 커졌으며, 벤젠이나 프로필렌과 같이 이중결합이 있는 탄화수소의 확산계수가 프로판이나 n-펜탄에 비해 더 컸다. GaSil-1과 GaSil-2 촉매는 표면적은 상당히 다르지만 유효확산계수에는 큰 차이가 없다는 점에서 유효확산계수의

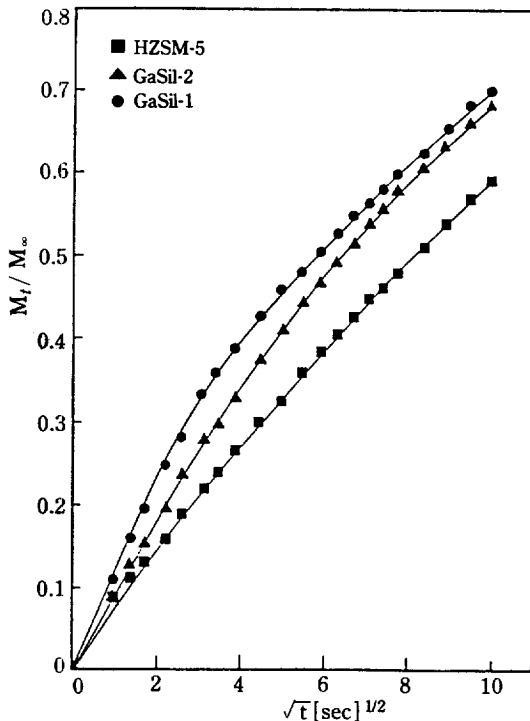


Fig. 4. Rates of sorption of propane on HZSM-5 and Ga-substituted catalysts at 25°C.

Table 2. Effective diffusivities of hydrocarbons, $\text{cm}^2\text{sec}^{-1} \times 10^{12}$

Gas adsorbed	GaSil-1	GaSil-2	HZSM-5
C_3H_6	2.45	2.20	0.45
C_3H_8	2.17	1.66	0.92
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	1.21	1.71	0.44
C_6H_6	3.05	3.90	0.59

커짐을 세공크기 등으로 설명하기는 곤란하였다. 흡착 과정에서 얻어지는 흡착속도로부터 결정되는 유효확산계수는, 흡착이 빨리 강하게 이루어져 세공내 농도가 낮게 유지되는 경우 크게 나타날 수 있다. 이러한 점을 감안하면 갈륨이 치환된 촉매가 탄화수소와의 상호작용이 크다고 생각된다. 갈륨이 치환된 촉매와 HZSM-5 제올라이트에서의 프로필렌 승온탈착곡선을 Fig. 5에 보였다. HZSM-5 제올라이트에서는 흡착된 프로필렌이 240°C 범위에서 대부분 탈착되나, 갈륨이 치환된 촉매에서는 양은 적지만 보다 높은 온도에서 탈착되는 프로필렌이 존재하였다. 이 탈착피크를 정량적으로 비교하기는 어렵지만 갈륨의 치환량이 커지면 높은 온도에서 탈착되는 프로필렌이 많아지는 것은 확실하다. 이로

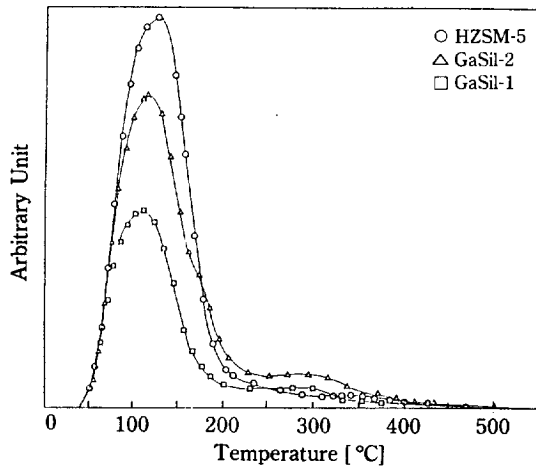


Fig. 5. TPD spectra of propylene from HZSM-5 and Ga-substituted catalysts.

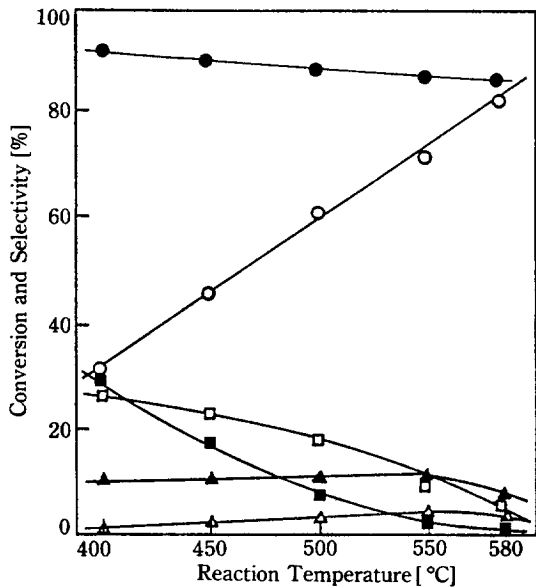


Fig. 6. Conversion and selectivities of hydrocarbons in conversion of propylene over GaSil-2 catalyst at various temperatures.

● Conversion, ○ Aromatics, □ $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$, ■ C_5^+ , △ C_2H_4 , ▲ $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$

미루어 소량이지만 갈륨이 치환된 촉매에서는 HZSM-5 제올라이트에서 보다 강하게 작용하는 흡착점이 있으며, 이 현상은 갈륨이 치환된 촉매에서 유효 확산계수가 커지는 점에 대한 설명이 될 수 있다.

3.3. 탄화수소의 전환반응

온도를 달리하여 조사한 GaSil-2 촉매에서의 프로필

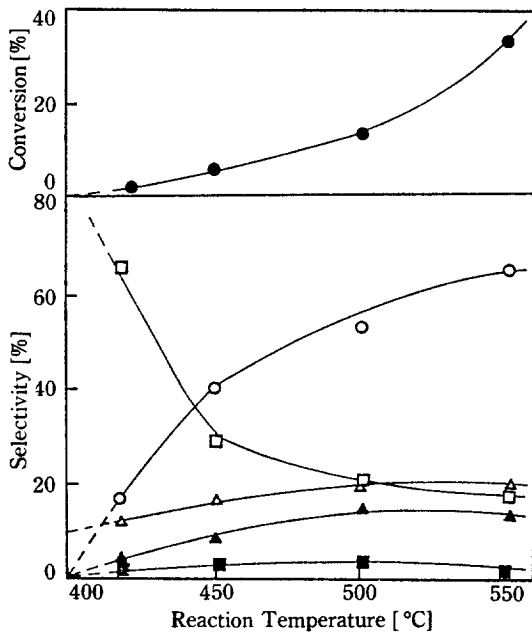


Fig. 7. Conversion and selectivities of hydrocarbons in conversion of propane over GaSil-2 catalyst at various temperatures.

○ Aromatics, □ $C_3H_6 + C_4H_8$, ■ C_5^+ , △ C_2H_4
▲ $CH_4 + C_2H_6 + C_4H_{10}$

렌 전환반응 결과를 Fig. 6에 보였다. 전환율은 반응온도 400°C에서 93% 정도를 보였으며 반응온도가 높아지면 약간 감소하는 경향을 보였다. 400°C 이상에서는 방향족화합물의 선택도가 높아지고 C_4 , C_5^+ 의 선택도가 낮아졌다.

C_1 - C_3 의 파라핀과 에틸렌의 선택도는 온도에 따라 뚜렷한 차이를 보이지 않아 C_4 와 C_5^+ 탄화수소가 높은 온도에서 방향족화합물로 전환된다고 볼 수 있다. Fig. 7에는 GaSil-2 촉매에서 프로판의 전환반응 결과를 보였다. 반응초기(400°C)에는 전환한 프로판의 대부분은 C_3 및 C_4 의 올레핀이지만 반응온도가 상승하면 탄소수 4 이하의 파라핀계 탄화수소와 방향족화합물의 생성이 증가하였다. 반응온도에 따라 방향족화합물의 선택도가 높아진 점이나 C_3 및 C_4 올레핀의 선택도가 낮아진 점 등은 프로필렌의 전환반응의 결과와 유사하였다.

프로판 전환반응에서 생성물 분포는 프로필렌의 전환반응과 유사하나 전환율이 낮았던 점을 검토하기 위해 접촉시간을 달리하여 프로판의 전환반응을 조사하였다. Fig. 8은 접촉시간에 따라 프로판의 전환율과 방향족화합물의 수율이 증가됨을 보여준다. 이 결과는

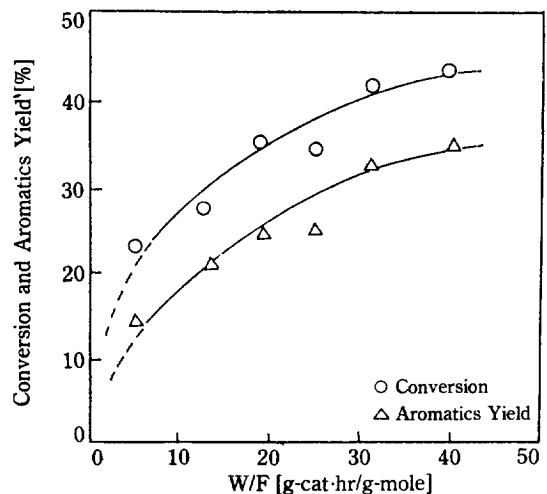


Fig. 8. Conversion and yield of aromatics in conversion of propane over GaSil-2 catalyst with various contact times at 550°C.

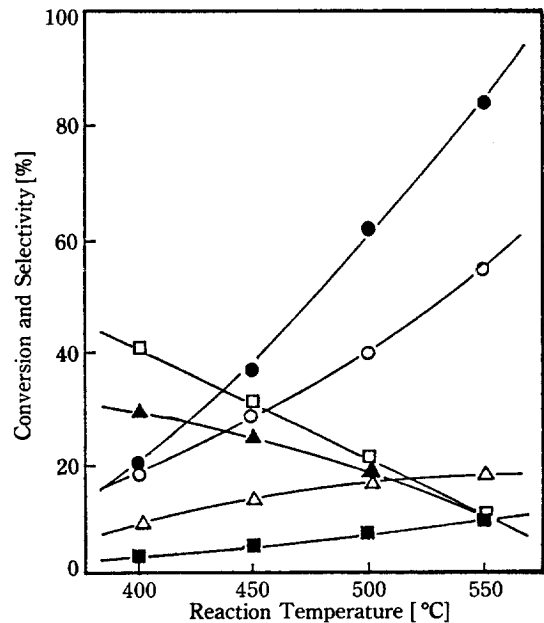


Fig. 9. Conversion and selectivities of hydrocarbons in conversion of n-pentane over GaSil-2 catalysts at various temperatures.

● Conversion, ○ Aromatics, ■ $CH_4 + C_2H_6$, □ $C_4H_8 + C_4H_{10}$, ▲ C_3H_8 , △ $C_2H_4 + C_3H_6$

HZSM-5 촉매에서 프로판에서 생성된 프로필렌으로부터 중합, 고리화, 방향족화 반응이 진행된다는 반응기구[2, 10]와 일치되는 경향이다. 즉 접촉시간이 길어져 프로필렌의 생성량이 많아져야 방향족화합물의 수율이

Table 3. Conversion of low hydrocarbons over ZSM-5

Reactant	C ₃ H ₆			C ₃ H ₈			n-C ₅ H ₁₂		
Catalyst	HZSM-5	GaSil-1	GaSil-2	HZSM-5	GaSil-1	GaSil-2	HZSM-5	GaSil-1	GaSil-2
Conversion[%]	88.6	83.7	87.2	17.4	14.6	32.6	79.1	35.9	83.9
Yield of Aromatics	48.6	59.6	60.8	4.3	3.7	22.0	26.3	7.0	45.7
Product Distribution									
CH ₄ + C ₂ H ₆	4.8	1.9	2.1	18.0	22.7	10.3	11.2	11.6	9.1
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	5.1	4.3	4.2	33.5	42.8	16.3	22.1	37.4	17.2
C ₃ H ₈	19.5	6.9	9.0	—	—	—	19.7	12.8	9.3
C ₄ H ₈ + C ₄ H ₁₀	12.5	12.1	12.1	19.2	7.7	4.6	13.9	20.4	9.9
C ₅ ⁺	3.3	4.4	3.0	4.8	1.1	1.3	—	—	—
Aromatics	54.8	70.5	69.7	24.4	25.8	67.6	33.1	17.8	54.5

* Reaction Temperature; 550 °C

** W/F; C₃H₆, C₃H₈ = 12.7 [g-cat-hr/g-mole], n-C₅H₁₂ = 40.7 [g-cat-hr/g-mole]

높아지는 것이다. Fig. 9에 보인 n-펜탄의 전환반응도 프로판의 전환반응과 비슷한 경향을 보이나, C₅⁺의 선택도가 아주 낮고 전화율이 약간 높았다. 이는 n-펜탄이 프로판보다 쉽게 분해되고 또 이때 생성된 올레핀에서부터 추가반응이 진행되기 때문이라 생각된다.

3-4: 갈륨이 치환된 제올라이트 촉매의 반응특성

550°C에서 HZSM-5 및 갈륨이 치환된 제올라이트 촉매에서 얻어진 탄화수소 전환반응의 생성물 분포를 Table 3에 비교하였다.

프로필렌 전환반응에서 전화율은 HZSM-5 > GaSil-2 > GaSil-1 촉매 순이었으나, 방향족화합물에 대한 수율은 GaSil-2 > GaSil-1 > HZSM-5 순이었다. 프로판과 n-펜탄의 전환반응에서 촉매활성은 GaSil-2 > HZSM-5 > GaSil-1 순으로 전화율과 방향족화합물에 대한 수율의 활성 서열이 일치하였다. 프로필렌 전환반응에서 메탄과 프로판의 선택도는 갈륨이 포함된 촉매보다 HZSM-5 촉매에서 현저히 높았으며 프로판과 n-펜탄의 전환반응에서 저급올레핀(C₂H₄ + C₃H₆)의 선택도는 GaSil-1 촉매에서 가장 높았다. 제올라이트와 같은 산촉매상에서 저급올레핀의 전환반응은 저급올레핀과 카르보음이온 간의 수소이행 반응으로 프로판이 생성된다. 따라서 프로필렌의 전환반응에서 벤젠은 프로판과 함께 생성되며 전 반응식은 식 (3)과 같이 되는 것으로 보고되어 있다[2].



프로필렌 전환반응에서 HZSM-5 촉매가 다른 촉매에 비하여 프로판의 선택도가 높았으므로 HZSM-5 촉

매의 산점에서 식 (3)과 같은 반응이 많이 진행되는 것으로 생각된다. 한편 갈륨이 포함된 촉매에서는 프로판의 선택도가 낮고 방향족화합물의 선택도는 높아 HZSM-5 촉매와 다른 반응기구에 의하여 방향족화합물이 생성된다고 보여진다. 프로필렌이 직접 탈수소되는 식 (4)에 의해 벤젠이 생성되면 저급파라핀의 생성 없이도 방향족화합물이 생성될 수 있다.



직접 탈수소에 의하여 반응이 진행되는 경우 이론적으로 방향족화합물의 선택도는 100%가 되어야 한다. 그러나 GaSil-2 및 GaSil-1 촉매에서 방향족화합물의 선택도는 70%로써 HZSM-5 촉매 보다는 높으나 100%의 선택도는 보이지 않았다. 갈륨이 포함된 제올라이트 촉매에는 산점과 동시에 탈수소 활성점이 같이 있어 식 (3) 및 (4)와 같이 산촉매 반응과 아울러 탈수소 반응이 병행하여 일어나기 때문에 프로판의 선택도는 낮으면서 방향족화합물의 선택도는 높다고 본다. 특히 갈륨이 많이 들어있는 GaSil-2 촉매에서 이러한 현상이 뚜렷하다.

프로판과 n-펜탄의 전환반응에서 방향족화합물은 탈수소에 의한 저급올레핀이 생성되고 이들이 중합되어 생성되는 것으로 보고되고 있다[2]. GaSil-2 촉매에서 프로판과 n-펜탄의 전화율이 가장 높은 이유도 갈륨이 많아 탈수소능이 가장 크기 때문이라 생각된다. 본 실험에서 취급된 탄화수소가 HZSM-5나 GaSil 촉매에서 전환되기 용이한 순은 어느 촉매에서나 프로필렌 > n-펜탄 > 프로판 순이다. 그러나 각 반응물에서 전화율이 가장 높은 촉매는 동일하지 않다. 프로필렌의 전환

반응은 어느 촉매에서나 잘 진행되었으나 프로판의 전환반응에서는 GaSil-2 촉매가 높은 전환율을 보여주었다. n-펜탄의 전환반응에서는 HZSM-5와 GaSil-2 촉매가 비슷한 전환율을 보여주었고 GaSil-1 촉매는 어느 반응물에서나 가장 낮은 전환율을 보였다. 산점에 의해서 바로 카르보음이온이 생성되는 프로필렌은 촉매에 따른 전환율의 차이가 거의 없었으나, 먼저 탈수소되어야 하는 프로판은 탈수소 활성이 있는 GaSil-2 촉매에서 높은 활성을 보였다고 생각된다. 또 n-펜탄이 방향족화합물로 전환되려면 탈수소와 함께 산점에 의한 고리화반응도 진행되어야 한다. 이러한 이유로 탈수소 기능이 강한 GaSil-2 촉매와 강한 산성을 보이는 HZSM-5 촉매가 비슷한 전환율을 보였다. GaSil-1 촉매는 어느 반응물에서나 전환율이 가장 낮게 나타났는데 GaSil-1 촉매가 HZSM-5 촉매보다 탈수소 활성면에서는 어느 정도 유기하나 n-펜탄이나 프로판의 전환반응에서 도리어 활성이 낮은 것은 산성이 너무 약해서 올레핀의 전환반응이 잘 진행되지 않았기 때문이라 생각된다.

갈륨이 들어있는 촉매가 HZSM-5 촉매보다 방향족화합물에 대한 선택도가 높다. 프로필렌의 승온탈착실험(Fig. 5)에서 갈륨이 치환된 촉매는 탄화수소 특히 올레핀과의 상호작용이 부분적으로 강하고 또 갈륨이 치환된 탄화수소의 확산속도가 빨라지므로 올레핀의 표면농도가 높아져 탈수소나 고리화반응이 촉진되는 것으로 설명할 수 있다. 제올라이트 촉매에서 진행되는 메탄을 전환반응의 생성물 선택성은 세공크기 또는 산성도를 근거로 주로 설명되어 왔으나[13, 14] 갈륨이 치환된 제올라이트 촉매에서 방향족화합물의 선택성에 관한 논의는 촉매의 탈수소 기능과 함께 탄화수소와의 상호작용 정도도 고려되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 실리카라이트의 실리콘 대신 갈륨이 치환된 촉매가 탄화수소의 전환반응에서 방향족화합물의 선택도가 높았다. 프로필렌의 전환반응에서는 갈륨의 치환량이 적어도 효과적이었으나, 프로판이나 n-펜탄 같은 파라핀의 전환반응에서는 갈륨의 함량이 높은 촉매에서 방향족화합물의 선택도가 높았다.

2. 갈륨이 치환된 촉매에서 방향족화합물의 선택성이 높은 이유는 탈수소 활성점이 존재하고 탄화수소 특히

올레핀과의 상호작용 세기가 HZSM-5 촉매보다 큰데 기인하였다. 즉 올레핀의 표면농도 증가로 인한 탈수소와 고리화 가능성의 증대가 방향족화합물의 선택성 향상의 가능한 원인 중 하나이었다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원해 주신 문교부에 깊은 감사를 드립니다.

NOMENCLATURE

- D_i : intracrystalline effective diffusivity [cm^2/sec]
 M_t : adsorption amount [mg/g]
 M : equilibrium adsorption amount [mg/g]
 R : radius of catalyst particle [cm]
 t : time [sec]

REFERENCES

1. Mole, T. and Anderson, J.R.: *Appl. Catal.*, **17**, 141 (1985).
2. Ono, Y., Kitagawa, H., and Sendoda, Y.: *Sekiyu Gakkashi*, **30**(2), 77 (1987).
3. Inui, T. and Okazumi, F.: *J. Catal.*, **90**, 366 (1984).
4. Barrer, R.M.: "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London, 251 (1982).
5. Chu, G. T-W. and Chang, C.D.: *J. Phys. Chem.*, **89**, 1569 (1985).
6. Thomas, J.M. and Liu, X.S.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 4843 (1986).
7. Liu, X.S. and Thomas, J.M.: *J. Chem. Soc.*, 1544 (1985).
8. U. S. Patent 4,148,713.
9. Ma, Y.H. and Ho, S.Y.: *AIChE*, **20**(2), 279 (1974).
10. Anderson, J.R., Foger, K., Mole, T., Rajadhyaksha, R.A., and Sanders, V.: *J. Catal.*, **58**, 114 (1979).
11. 仙洞田洋子: 博士學位論文, 東京工業大學, 日本, p. 50 (1987).
12. Espinoza, R.L.: *Appl. Catal.*, **26**, 203 (1986).
13. Kaeding, W.W. and Butter, S.A.: *J. Catal.*, **61**, 155 (1980).
14. Verdine, J.C., Auroux, A., Dejaifve, P., Ducarme, V., Hosesr, H., and Jhou, S.: *J. Catal.*, **73**, 147 (1982).