

## 변형된 ZSM-5 촉매상에서 $n$ -헥산의 방향족화 반응에 관한 연구

### 1. HZSM-5 촉매의 Si/Al 비의 영향

이준원 · 이정규 · 이현구

서울대학교 화학공학과  
(1993년 9월 3일 접수, 1993년 11월 1일 채택)

## Aromatization of $n$ -Hexane over Modified ZSM-5 Catalysts

### 1. Effect of the Si/Al Ratio of HZSM-5 Catalyst

Jun-Won Lee, Jeong-Kyu Lee and Hyun-Ku Rhee

Dept. of Chem. Eng., Seoul National University, Kwanak-ku, Seoul 151-742, Korea  
(Received 3 September 1993; accepted 1 November 1993)

### 요 약

형상 선택성이 우수한 ZSM-5 촉매를 Si/Al 비를 달리하여 제조한 다음  $n$ -헥산의 방향족화 반응에 적용하였다. HZSM-5 촉매상에서  $n$ -헥산은 일단  $C_1$ - $C_5$  범위의 탄화수소로 크래킹된 후 이 중에서 프로필렌과  $C_4$  탄화수소가 2차적으로 반응을 일으켜 방향족 화합물을 생성시키는 것으로 관찰되었다. 방향족 화합물은 Si/Al 비가 100 이하인 HZSM-5 촉매상에서만 생성되었으며 반응온도가 상승할수록 방향족 화합물의 선택도가 높았는데 BTX중에서 톨루엔이 가장 많이 생성되었다. 크래킹 반응에 의한 저급 탄화수소의 생성과정과 방향족화 과정을 Si/Al 비 및 반응온도와 연관지어  $n$ -헥산의 반응경로를 유추하였으며 이를 바탕으로 HZSM-5 촉매상에서 방향족화 반응에 유리한 조건을 규명하였다.

**Abstract**—ZSM-5 catalyst was synthesized with various Si/Al ratios and applied for the aromatization of  $n$ -hexane. Over HZSM-5 catalyst,  $n$ -hexane was first cracked to yield  $C_1$ - $C_5$  hydrocarbons, of which propylene and  $C_4$  were converted to aromatics via secondary reactions. Aromatics were observed over HZSM-5 catalysts of Si/Al ratios below 100 and the selectivity to aromatics increased with the temperature. Among aromatics, toluene was the major product. The reaction pathways were deduced by analyzing each reaction step of cracking and aromatization in connection with the Si/Al ratio and the reaction temperature. Based on these results, favorable conditions for the aromatization of  $n$ -hexane over HZSM-5 catalyst were investigated.

### 1. 서 론

경질 나프타로부터 방향족 화합물을 생산하는 공정은 크게 두 가지로 나뉘어 진다. 하나는 Pt/제올라이트 L을 촉매로 하여 파라핀을 한 단계로 직접 방향족 화합물로 전환시키는 공정[1]으로 크래킹 반응을 촉진시킬만한 산점이 포함되어 있지 않아야 한다. 방향족 화합물에 대한 높은 선택성을 보이는 반면 황에 대한 피독정도가

커서 반응기 앞에는 반드시 탈황시설이 설치되어야 한다. 아울러  $C_6$  및  $C_7$  탄화수소에 대해서는 높은 BTX 선택성을 보이지만  $C_5$  이하의 탄화수소에 대해서는 반응성이 매우 낮다. 다른 하나는 HZSM-5를 이용한 공정으로 강한 산점하에서 파라핀을 저급 탄화수소로 크래킹한 후 이렇게 형성된 저급 탄화수소를 방향족 화합물로 전환시키는 공정으로 황의 피독에 강하며  $C_2$ - $C_8$  까지 넓은 범위의 탄화수소에 대하여 적용할 수 있다.

한편 HZSM-5 촉매상에서 *n*-헥산의 크래킹 반응은 크게 두 가지 과정을 통하여 이루어지는 것으로 보고되어 있다[2-6]. 하나는 이분자 과정(bimolecular carbenium-ion chain mechanism)으로 크래킹 반응에 의하여 생성된 올레핀과 *n*-헥산사이의 수소음이온 전달과정(hydride transfer)으로 hexyl carbenium 이온이 형성되고 올레핀은 파라핀으로 전환되어 탈착된다. 이 hexyl carbenium 이온은 산점에서  $\beta$ -절단과정( $\beta$ -scission)을 통하여 크래킹된다. 이 반응의 특징이 되는 크래킹 반응에 의한 생성물로는 프로필렌과 이소부텐을 들 수 있다. 다른 하나는 단분자 과정(molecular protolytic cracking mechanism)으로 *n*-헥산이 산점에 흡착되어 pentacoordinated carbonium ion을 형성한 후 이 이온으로부터 크래킹 반응이 진행된다. 이 반응에 있어서 특징이 되는 크래킹 반응에 의한 생성물은 메탄, 에탄, 에틸렌 및 수소로 알려져 있다. 단분자 과정은 이분자 과정에 비하여 Al 함량이 낮을 때, 반응온도가 높을 때, 촉매의 기공크기가 작을 때, 그리고 전환율이 낮을 경우에 우세한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 *n*-헥산의 방향족화 반응에 있어서 첫 번째 단계로 HZSM-5 촉매의 반응성 및 선택성을 검토하고 반응경로를 추론하여 방향족 화합물의 생성에 유리한 조건을 조사하였으며 아울러 산점의 양이 반응성 및 선택성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

ZSM-5는 일반적으로 고상 전환과정과 액상이온 수송과정의 두 메커니즘에 의하여 생성되는 것으로 알려져 있으며[7, 8] 본 연구에서는 이들 두 방법을 모두 적용하여 촉매를 제조하였다. 고상 전환과정에서는 Si원으로 sodium silicate를, 그리고 pH 조절을 위하여 황산을 사용하였으며 이온액상 수송과정에서는 Si원으로 Cabosil, Aerosil 및 Zeosil을, 그리고 pH 조절에는 NaOH를 사용하였다. 그밖에 Al원으로는 sodium aluminate를, 그리고 유기염기로는 TPABr을 각각 두 과정에 공통적으로 사용하였다.

반응기는 외경 6mm의 석영관으로 제작하였으며, 반응기 전체가 일정한 온도로 유지되도록 전기로안에 설치하였다. 온도는 C.A. 열전쌍으로 측정하면서  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내로 제어되도록 하였다. 또한 반응물이 촉매층을 통과하기 전에 반응온도까지 예열되도록 하기 위하여 주입 시료가 예열기를 통과하도록 장치하였으며 생성된 반응물의 응축을 방지하기 위하여 배출관을 ribbon heater로 가열하였다. 반응물인 *n*-헥산은 microfeeder(Sage Instruments, 341A)를 사용하여 일정한 속도로 공급하였으

며 질소를 반응물의 운반기체로 사용하였다. 운반기체의 유량은 비누막 유량계를 이용하여 수시로 점검하였다.

소성을 마친 촉매를 석영 반응기안에 고정시킨 다음 운반기체인 질소가 흐르는 상태에서  $550^\circ\text{C}$  까지 온도를 올린 후 1시간정도 활성화 과정을 거쳤다. 이어서 온도를 반응온도로 낮추고 반응물을 공급하기 시작하였다. 반응을 1시간정도 진행하여 정상상태에 도달한 것을 확인한 다음에 시료를 채취하여 GC로 분석하였다.

*n*-헥산의 크래킹 반응에 의하여 생성된  $\text{C}_1\text{-C}_6$  탄화수소와 방향족 화합물은 FID가 장착된 Gas Chromatography(Yanaco G 180)로 분석하였다. 분석컬럼으로는 Porapak Q와 Carbowax 20M을 직렬로 연결하여 사용하였으며  $80^\circ\text{C}$  에서  $200^\circ\text{C}$  까지  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3-1. 촉매의 특성분석

제조된 촉매가 ZSM-5의 특성을 지니는지 확인하기 위하여 X-선 회절분석(JEOL, JDX-5P) 및 FT-IR 분석(Perkin-Elmer 1700X/8600)을 실시하였다. X-선 회절 분석결과 선회절 반사각( $2\theta$ )이  $7.8^\circ$ ,  $8.8^\circ$ ,  $23.1^\circ$ ,  $23.7^\circ$  및  $24.3^\circ$ 에서 큰 강도의 피크들이 나타나고 IR분석 결과 450, 550, 790, 1093 및  $1220\text{ cm}^{-1}$ 에서 특성 band들이 나타나서 ZSM-5가 성공적으로 제조된 것을 확인할 수 있었다.

제조된 촉매가 갖는 Si/Al의 비는 X-선 형광분석(Rigaku, 3060M)으로 조사하였다. Si/Al 비를 달리하여 ZSM-5를 제조한 후 합성된 ZSM-5의 Si/Al 비를 조사한 결과, 반응 혼합물의 Si/Al 비와 제조된 ZSM-5의 Si/Al 비는 차이를 보였으며 제조조건에 따라 Al이 촉매내에 포함되는 정도에도 차이가 났다. 그러나 촉매제조시 반응조건을 동일하게 한 경우에는 반응 혼합물의 Si/Al 비와 제조된 촉매의 Si/Al 비의 변화경향은 잘 부합하였다.

제조된 촉매의 결정형태와 크기는 주사형 전자 현미경(JEOL, JSM-35)으로 관찰하였는데 촉매제조시 Si원으로 물에 잘 녹지 않는 것으로 알려진 Zeosil, Carbosil 또는 Aerosil을 사용한 경우에는 결정형태가 뚜렷하였으며 intergrown disk 형태였으나 Si원으로 물에 잘 녹는 sodium silicate를 사용한 경우에는 다결정 집합체의 형태를 보였다.

제조된 촉매의 산점은  $\text{NH}_3$ 를 매개체로 하여 TPD로 분석하였다. Fig. 1과 같이 Si/Al 비가 증가할수록 강한 B산의 피크가 감소되고 그 정도가 Si/Al 비와 일관성이 있는 관계를 보였다.

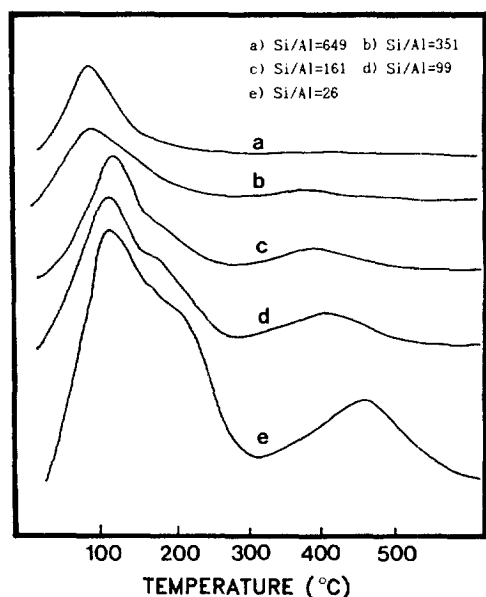


Fig. 1. TPD profiles of  $\text{NH}_3$  from HZSM-5 catalysts with various Si/Al ratios.

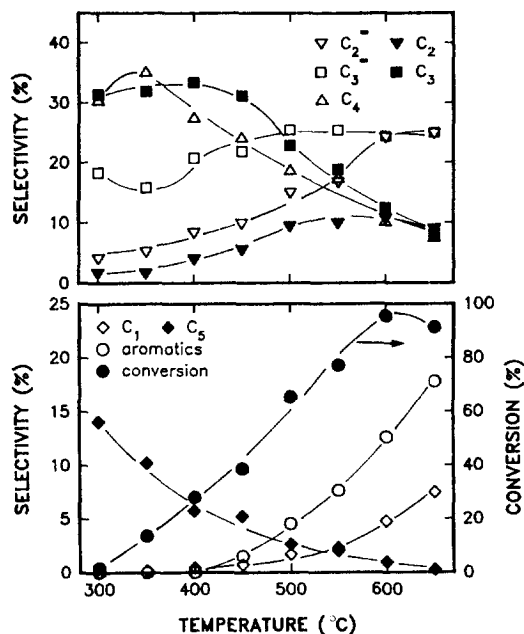


Fig. 2.  $n$ -Hexane conversion and product selectivities over HZSM-5(Si/Al=26) catalyst at various temperatures(WHSV=3.16  $\text{hr}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  flow=15 ml/min).

### 3-2. 반응온도의 영향

HZSM-5 촉매상에서  $n$ -헥산의 전환반응에 대한 반응온도의 영향을 조사하기 위하여 Si/Al 비가 각각 26,

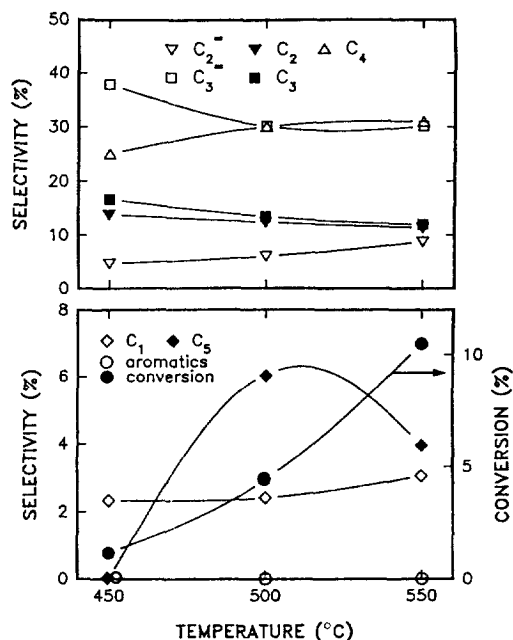


Fig. 3.  $n$ -Hexane conversion and product selectivities over HZSM-5(Si/Al=351) catalyst at various temperatures(WHSV=3.16  $\text{hr}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  flow=15 ml/min).

99, 122, 161, 351, 546 및 649인 HZSM-5를 촉매로 사용하여 반응실험을 수행하였다. Fig. 2에는 Si/Al 비가 26인 HZSM-5 촉매상에서의  $n$ -헥산의 전환반응실험 결과를 나타내었는데, 저온에서는 크래킹 반응에 의한  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$ 의 생성이 두드러지며 그 중 프로필렌, 프로판,  $\text{C}_4$  및  $\text{C}_5$ 의 선택도가 높은 것을 관찰할 수 있다. 반응온도가 높아지면서서 프로판,  $\text{C}_4$  및  $\text{C}_5$ 의 선택도는 감소되는 반면 메탄, 에틸렌, 에탄 및 프로필렌의 선택도는 꾸준히 증가하였다. 방향족 화합물은  $450^\circ\text{C}$  에서부터 관찰되기 시작하였으며 BTX만이 생성되었는데 저온에서는 톨루엔 및 자일렌이 벤젠에 비하여 상대적으로 높은 선택도를 보이다가  $500$ - $600^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는 톨루엔 및 자일렌의 선택도가 감소하거나 정제하는데 비하여 벤젠의 선택도는 크게 증가하였다. 이 때 메탄의 선택도 또한 증가하였는데 고온에서 메탄 및 벤젠의 선택도가 증가하는 것은 톨루엔 및 자일렌의 탈알킬화 반응에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Si/Al 비가 351인 촉매상에서의 결과로 에탄, 프로필렌, 프로판,  $\text{C}_4$  및  $\text{C}_5$  탄화수소의 선택도는 온도 증가에 따라서 거의 정제되거나 감소하였고 메탄과 에틸렌의 선택도가 증가하였다. Si/Al 비가 26인 경우와는 달리 선택도의 변화폭은 상당히 작았으며 프로판 및 에틸렌의 선택도가 상대적으로 낮은 값을, 그리고 프

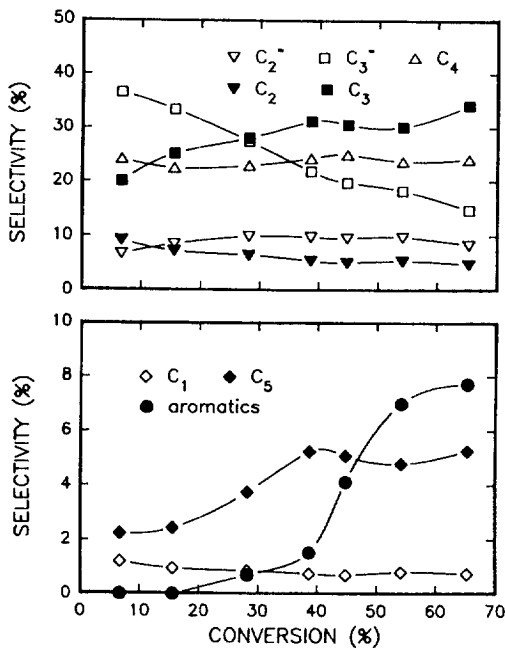


Fig. 4. Product selectivities vs. *n*-hexane conversion over HZSM-5(Si/Al=26) catalyst at 450°C.

로필렌과 C<sub>4</sub>는 상대적으로 높은 값을 보였다. 방향족 화합물은 전혀 생성되지 않았다.

그밖에 Si/Al 비가 99, 122 및 161인 경우의 반응온도에 대한 선택도 변화는 서로 유사하였으며 Si/Al 비가 546 및 649인 경우에는 Si/Al 비가 351인 경우와 유사한 경향을 보였다[9].

크래킹 반응에 의한 저급 탄화수소의 생성에 있어서 Si/Al 비 및 반응온도에 따라 가장 현저한 차이를 보인 것은 프로필렌과 프로판이었다. Si/Al 비가 높은 경우에는 반응온도 전 구간에서 걸쳐 프로판의 생성이 억제된 반면 Si/Al 비가 26인 경우에는 450°C 이하의 온도범위에서 프로판이 높은 선택도를 보였으나 450°C 이상의 온도범위에서는 프로필렌의 선택도가 높았다. 그런데 C<sub>3</sub>계 탄화수소가 저급 탄화수소중 최대 생성량을 보이는 것과 450°C에서부터 BTX의 생성이 관찰되는 것을 고려할 때 Si/Al 비가 26인 HZSM-5 촉매상에서의 반응은 450°C를 기준으로 저온구간과 고온구간에서 각기 다른 반응경로를 통하여 반응이 진행될 것으로 추정된다.

### 3-3. 전환율의 영향

온도변화에 대한 반응실험결과를 토대로 탄화수소의 생성과정에 영향이 큰 반응온도에서 전환율을 변화시켜가면서 *n*-헥산의 전환반응을 수행하였다. 이 때 전환율은 촉매의 양이나 *n*-헥산의 공급량을 변화시켜, 즉

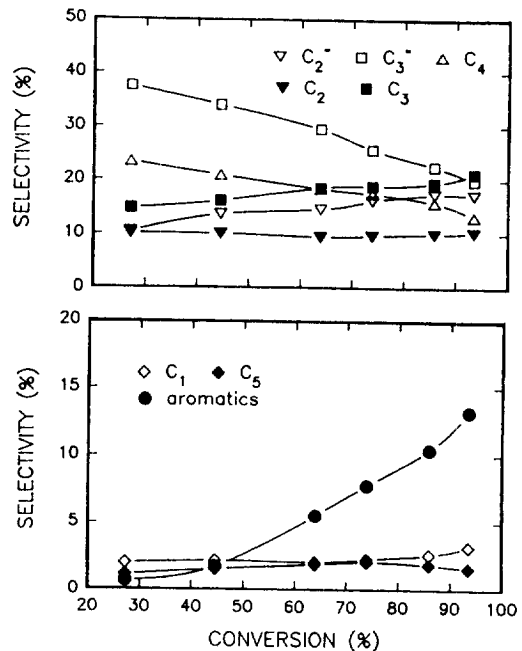


Fig. 5. Product selectivities vs. *n*-hexane conversion over HZSM-5(Si/Al=26) catalyst at 550°C.

접촉시간을 달리하여 변화시켰다.

Fig. 4는 반응온도가 450°C 일 때 Si/Al 비가 26인 HZSM-5 촉매상에서의 반응실험결과로 전환율이 낮을 때에는 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>범위의 탄화수소의 선택도가 높게 나타나고 전환율이 증가하면서 방향족 화합물이 생성되는데 이것은 HZSM-5 촉매상에서는 크래킹 반응이 우선적으로 진행되고 방향족화 반응은 2차적 반응을 통하여 일어난다는 추론을 뒷받침하여 준다. 크래킹 반응을 통하여 생성된 저급 탄화수소들이 대체로 일정한 선택도를 유지하는데 비하여 전환율이 증가하면서 프로필렌의 선택도는 감소하고 프로판의 선택도는 증가하는 것으로 관찰되었으며, 특히 프로필렌의 경우에는 선택도의 감소폭이 50%로 나타났다.

한편 Bhore 등[10]은 탄화수소의 전환율에 대한 선택도의 비를 전환율에 대하여 도시한 다음 전환율 0으로 외삽하여 그 절편으로부터 1차, 2차 또는 3차 생성물을 판별하는 방법을 제시하였다. 이 방법에 의하여 외삽곡선이 발산하게 되면 1차 생성물, 유한한 크기의 절편을 가지면 2차생성물, 그리고 절편이 0으로 되면 3차생성물로 판정할 수 있다. 특히 1차 생성물의 경우 이 방법은 선택도 대 전환율의 관계와 선택도/전환율 대 전환율의 관계로부터 판별하므로 그 신뢰도가 높을 것으로 평가된다.

이 방법을 적용한 결과 HZSM-5 촉매상에서 *n*-헥산

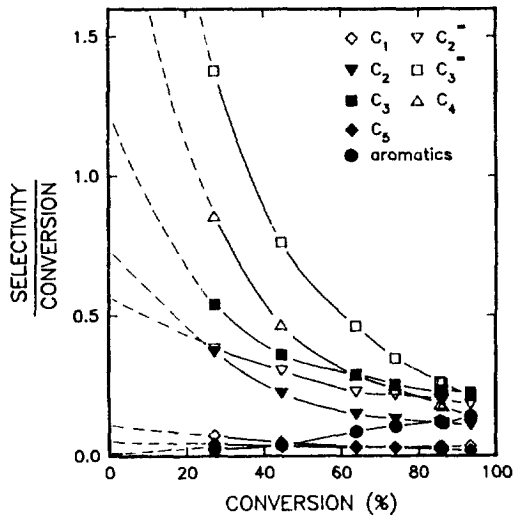


Fig. 6. Product selectivities/conversion vs. *n*-hexane conversion over HZSM-5(Si/Al=26) catalyst at 550 °C.

전환반응에 의한 1차 생성물은 프로필렌, 프로판 및  $C_4$ 로 판정되며 메탄, 에틸렌, 에탄 및  $C_5$  탄화수소는 2차 생성물로 추정된다. 그리고 방향족 화합물은 3차 생성물의 특성을 나타내었다[9].

반응온도 550°C에서의 반응실험결과를 Fig. 5에 나타내었는데 여기서도 전환율이 낮을 때에는 크래킹 반응에 의한 저급 탄화수소가 먼저 생성되고 방향족화 반응은 2차적 반응에 의하여 생성됨을 확인할 수 있다. 450°C의 경우와 마찬가지로 전환율이 증가하면서 프로필렌의 선택도는 감소하고 프로판의 선택도는 증가하였으나 450°C의 경우에 비하여 프로필렌을 제외한  $C_3$ - $C_5$  탄화수소의 선택도는 낮았고  $C_1$ - $C_2$ 에 해당하는 저급 탄화수소의 선택도는 높게 나타났다. 이것은 높은 반응온도에서, 그리고 많은 양의 산점하에서  $C_3$ - $C_5$ 에 해당하는 탄화수소가 계속 크래킹되었음을 암시한다.

Bhore 등[10]의 방법을 적용하여 작성된 Fig. 6의 결과를 검토하면 550°C에서는 프로필렌과  $C_4$ 가 1차 생성물로 판단되며 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로판 및  $C_5$ 는 2차 생성물로 추정된다. 방향족 화합물은 450°C의 경우와 같이 3차 생성물의 특성을 보였다.

서론에서 언급한 바와 같이 *n*-헥산의 크래킹 반응에 있어서 산점의 양이 많고 저온인 경우에는 상대적으로 이분자 과정이 유리한 것으로 알려져 있다. 따라서 Si/Al 비가 26인 경우 450°C 이하의 저온구간에서 프로필렌의 선택도가 낮게 나타나는 것은 크래킹 반응에 의하여 일단 생성된 프로필렌의 일부가 촉매상에 다시 흡착되어 *n*-헥산의 크래킹 반응에 참여하기 때문으로 해석된다.

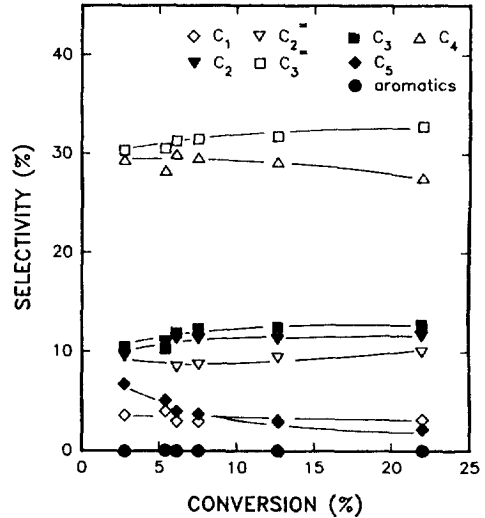


Fig. 7. Product selectivities vs. *n*-hexane conversion over HZSM-5(Si/Al=351) catalyst at 550 °C.

특히 크래킹 반응 초기에 프로필렌이  $C_4$ 보다 1.5배 정도로 많이 생성되며 이로 인하여 반응성이 높은  $C_4$ 보다 프로필렌이 이분자 반응에 참여할 가능성이 높은 것으로 추정된다.

Fig. 7은 Si/Al 비가 351인 HZSM-5 촉매상에서의 반응실험결과로 Al의 함량이 낮은 촉매상에서 반응온도가 550°C로 고온이므로 *n*-헥산의 크래킹이 단분자 반응과정에 의하여 일어날 가능성이 높다. 전환율을 증가시킨 경우에도 방향족 화합물은 생성되지 않으므로 *n*-헥산의 크래킹 반응을 이해하는데 유용한 자료가 될 것으로 판단된다. 전환율이 증가함에도 불구하고  $C_1$ - $C_4$ 에 해당하는 탄화수소의 선택도는 거의 일정한 값을 유지하였으며 프로필렌과  $C_4$ 는 다른 탄화수소에 비하여 높은 선택도를 보였다. 이 반응조건하에서는 단분자 과정이 우세하기 때문에 프로필렌이 *n*-헥산의 크래킹 반응에 참여하지 않으며 따라서 프로필렌이 높은 선택도를 유지하는 것으로 이해할 수 있다.

### 3-4. 방향족 화합물의 생성

반응실험결과로부터 HZSM-5 촉매상에서 방향족 화합물은 *n*-헥산으로부터 직접 형성되지 않고 *n*-헥산이 HZSM-5의 강한 산점에서  $C_5$  이하의 탄화수소로 크래킹되고 이러한 생성물들이 2차로 반응을 일으켜 방향족 화합물을 합성하는 것을 관찰하였다. 이 때 방향족 합성과정에 참여할 수 있는 탄화수소는  $C_2$ - $C_5$ 이지만 Fig. 4 및 5에 나타난 바와 같이 방향족 화합물이 생성됨에 따라 선택도가 감소하는 탄화수소는 프로필렌과  $C_4$ 인 점으로 보아 에틸렌, 에탄 및 프로판의 참여정도는 극히

**Table 1. Reaction characteristics of *n*-hexane conversion over HZSM-5(Si/Al=26) catalyst**

Conversion (wt%)	C <sub>3</sub> =/C <sub>4</sub> ratio	BTX	BTX	Yield(wt%)		
		Yield (wt%)	select. (%)	Benzene	Toluene	Xylene
Reaction temp.: 450°C						
6.7	0.8	0	0	0	0	0
15.6	1.1	0	0	0	0	0
28.2	1.2	0.2	0.7	0	0.2	0
38.7	1.3	0.6	1.5	0	0.3	0.2
44.8	1.2	1.8	4.1	0.3	0.8	0.8
54.1	1.3	3.8	7.0	0.5	1.7	1.6
65.3	1.4	5.0	7.7	0.8	2.2	2.1
Reaction temp.: 550°C						
27.2	1.6	0.2	0.7	0	0.2	0
44.5	1.6	0.8	1.7	0	0.8	0
63.9	1.6	3.5	5.5	0.7	1.9	0.9
73.9	1.5	5.7	7.8	1.1	3.3	1.4
85.6	1.4	8.9	10.4	1.9	5.0	2.0
86.2	1.5	8.6	10.0	1.8	4.7	2.1
93.5	1.5	12.4	13.3	2.8	7.0	2.6

낮을 것으로 생각된다. C<sub>5</sub>에 관하여는 Fig. 3 및 7에 나타난 바와 같이 방향족 화합물이 전혀 생성되지 않은 경우에 있어서도 반응온도나 전환율이 증가함에 따라 프로필렌이나 C<sub>4</sub>와는 달리 C<sub>5</sub> 탄화수소의 선택도가 감소하는 것으로 나타나는데 이 때 C<sub>5</sub> 탄화수소의 선택도가 감소하는 것은 주로 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 탄화수소의 크래킹에 따른 것으로 추정된다. 따라서 방향족 화합물의 생성에 대한 프로필렌, C<sub>4</sub> 및 C<sub>5</sub> 탄화수소의 생성추이를 볼 때 방향족 합성반응에 참여하는 주요 탄화수소는 프로필렌과 C<sub>4</sub>인 것으로 판단된다.

방향족 화합물이 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>의 저급 탄화수소로부터 형성되기 위해서는 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>의 올레핀이 HZSM-5에 흡착되어 carbenium 이온을 형성한 후 이 carbenium ion이 다시 올레핀과 반응하여 C<sub>6</sub> 이상의 탄화수소를 형성하여야 한다. Dejaifve 등[11]은 HZSM-5 촉매상에서 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 올레핀을 반응시켜 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 올레핀과 carbenium 이온으로부터 방향족 화합물이 형성될 수 있는 경로를 조사하였는데 HZSM-5 촉매상에서는 벤젠보다 톨루엔과 자일렌의 생성이 더 쉬운 것으로 보고하였다. 한편 Guisnet 등[12]은 벤젠이 어느 메커니즘을 통하여 만들어지는 직접적으로 six-membered ring을 구성하지 않고 five-membered ring을 통하여 만들어지며 그 이유는 직접적으로 six-membered ring을 만들기 위해서는 C=C-C-C-C-C나 C=C-C=C-C-C와 같은 매우 불안정한 carbenium 이온의 형성을 필요로 하기 때문인 것으로 보고하였다. 그러나 톨루엔이나 자일렌의

생성에는 이러한 제약이 없어 HZSM-5의 강한 산점에서는 벤젠보다 톨루엔이나 자일렌의 생성이 우세하다고 주장하였다.

이와 같은 주장은 Table 1에 나타난 본 연구의 결과와 잘 부합된다. 즉 Table 1은 450°C 및 550°C에서 *n*-헥산으로부터 형성된 방향족 화합물의 생성추이를 나타낸 것으로 HZSM-5 촉매상에서는 두 반응온도에서 모두 BTX중 톨루엔이 초기 생성물이었다. 방향족 화합물의 생성이 증가함에 따라 점차 자일렌 및 벤젠의 수율이 증가하였는데 450°C의 경우에는 톨루엔과 자일렌의 생성량이 비슷하였으며 벤젠이 상대적으로 적게 생성되었으나 550°C에서는 톨루엔의 수율이 가장 높고 자일렌과 벤젠의 생성량이 비슷하였다.

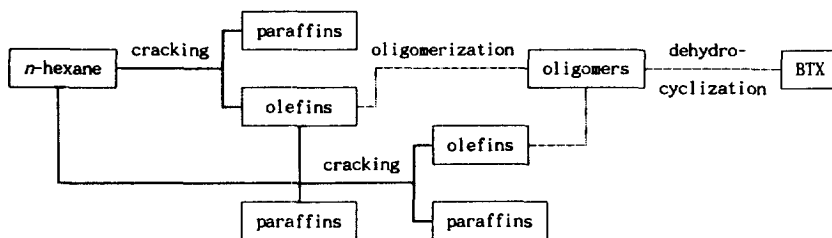
앞에서 논의한 바에 의하면 크래킹 반응에 의한 생성물중 방향족 합성에 중요한 역할을 하는 탄화수소는 프로필렌과 C<sub>4</sub>이며 따라서 프로필렌과 C<sub>4</sub>의 상대적인 양을 조사하면 BTX 각 성분의 생성추이를 설명하는데 유용한 자료가 될 것이다. 프로필렌과 C<sub>4</sub>의 상대적인 양을 Table 1에 BTX의 생성추이와 함께 나타내었다. 450°C에서 프로필렌/C<sub>4</sub>의 비가 550°C에 비하여 낮게 나타나는 것은 프로필렌이 *n*-헥산의 크래킹 반응에 참여하기 때문이며 따라서 프로필렌이 방향족 합성에 참여하는 정도가 C<sub>4</sub>보다 낮아 BTX의 생성에 있어서도 톨루엔이나 자일렌의 생성이 높게 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 550°C에서는 프로필렌의 크래킹 반응에 대한 참여도가 낮고 따라서 생성물중에 프로필렌의 양이 높게 유지되므로 방향족화 반응에 있어서도 450°C에 비하여 상대적으로 벤젠의 양이 높게 나타나는 것으로 추정된다.

그러나 HZSM-5 촉매상에서 방향족 화합물의 선택도는 *n*-헥산이 93% 전환된 경우에 14% 정도로 낮았으며(Fig. 5 참조) 따라서 방향족 화합물에 대한 선택성을 향상시키기 위해서는 금속도입 등의 방법으로 촉매를 변형시켜야 할 것으로 생각된다.

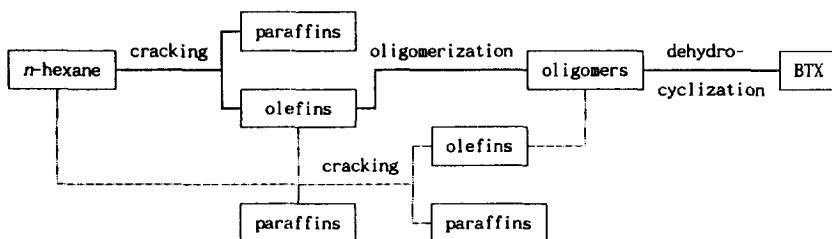
### 3-5. HZSM-5 촉매상에서의 반응경로

HZSM-5 촉매상에서 *n*-헥산 전환반응의 경로는 방향족 화합물의 생성여부에 따라 Si/Al 비가 높은 경우와 낮은 경우로, 그리고 Si/Al 비가 낮은 경우에 있어서는 프로필렌과 프로판의 생성추이에 따라 450°C를 기준으로 고온영역과 저온영역 등의 세 경우로 구분하여 검토하는 것이 적절하다. Fig. 8은 각 경우에 반응경로를 유추한 것으로 Si/Al 비가 낮은 경우에 저온영역에서는 *n*-헥산의 반응경로는 일단 크래킹 반응으로 생성된 프로필렌이 *n*-헥산의 크래킹 반응에 다시 참여하는 이분자 과정이 우세하였으나 고온영역에서는 *n*-헥산이 직접 크

a) Over HZSM-5 of low Si/Al ratio and at lower temperature :



b) Over HZSM-5 of low Si/Al ratio and at higher temperature :



c) Over HZSM-5 of high Si/Al ratio :

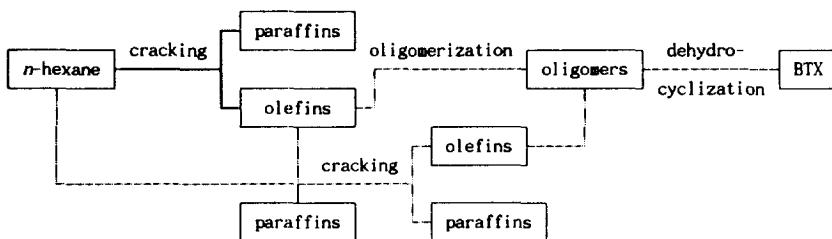


Fig. 8. Reaction pathways of *n*-hexane conversion over HZSM-5 catalyst.

래킹되는 단분자 과정이 우세하였다. 또한 Si/Al 비가 높은 경우에도 *n*-헥산의 크래킹 반응은 단분자 과정을 통하여 진행되었다. 따라서 방향족 합성을 위해서는 크래킹이 단분자 반응과정으로 진행되고 크래킹 반응으로 생성된 저급 탄화수소가 방향족화 반응에 참여할 수 있을 정도로 충분한 산점을 가진 촉매가 유리함을 쉽게 추정할 수 있다.

#### 4. 결 론

HZSM-5 촉매상에서 *n*-헥산은 먼저 크래킹 반응을 통하여 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>의 저급 탄화수소로 전환된 후 이러한 탄화수소들이 2차로 반응을 일으켜 방향족 화합물을 생성하는 것으로 확인되었다. 이 때에 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>의 저급 탄화수소에서 방향족화 반응에 참여하는 탄화수소는 프로필렌과 C<sub>4</sub>인 것으로 관찰되었다. 한편 방향족 화합물

은 Si/Al 비가 100 이하인 경우에만 생성되었는데 BTX 중 톨루엔이 최대 생성물이었다.

*n*-헥산의 반응경로는 크게 방향족 화합물의 생성여부에 따라 Al 함량이 높은 경우와 낮은 경우, 그리고 Al 함량이 높은 경우에 있어서는 프로필렌과 프로판의 생성추이에 따라 고온영역과 저온영역의 세 경우에 각각 다르게 나타나는데 방향족 화합물의 생성은 HZSM-5 촉매의 Si/Al 비가 낮고 반응온도가 높은 경우에 유리한 것으로 관찰되었다. 그러나 *n*-헥산이 93% 전환된 경우에도 방향족 화합물의 선택도는 14% 정도로 낮았으며 따라서 촉매를 변형하여 선택도를 제고하는 연구가 요구된다.

#### 감 사

이 논문은 1992년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의

자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며  
이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

### 참고문헌

1. Tamm, P. W., Mohr, D. H. and Wilson, C. R.: "Catalysis 1987: Proceeding of the 10th North American Meeting of the Catalysis Society", Ward, J. W. ed., Elsevier, Amsterdam, 335(1988).
2. Haag, W. O. and Dessau, R. M.: "Proc. Int. 8th Congr. Catal.", Berlin, vol. 2, 305(1984).
3. Corma, A., Planelles, J., Shachez, J., Marin, J. and Thomas, F.: *J. Catal.*, **93**, 30(1985).
4. Mirodatos, C. and Barthomeuf, D.: *J. Catal.*, **114**, 121(1988).
5. Gianetto, G., Sausare, S. and Guisnet, M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 302(1986).
6. Wielers, A. F. H., Vaarkamp, M. and Post, M. F. M.: *J. Catal.*, **127**, 51(1991).
7. Derouane, E. G., Detremmerie, E., Gabelica, Z. and Blom, N.: *Appl. Catal.*, **1**, 201(1981).
8. Gabelica, Z., Blom, N. and Derouane, E. G.: *Appl. Catal.*, **5**, 227(1983).
9. 이준원 : 공학박사학위논문, 서울대학교(1993).
10. Bhore, N. A., Klein, M. T. and Bischoff, K. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 313(1990).
11. Dejaifve, P., Viedrine, J. C., Bolis, V. and Derouane, E. G.: *J. Catal.*, **63**, 331(1980).
12. Gnep, N. S., Doyement, J. Y., Seco, A. M., Ribeiro, F. R. and Guisnet, M.: *Appl. Catal.*, **35**, 93(1987).