

변형된 ZSM-5 촉매상에서 n-헥산의 방향족화 반응에 관한 연구 2. Ga/HZSM-5 촉매상에서 n-헥산의 방향족화 반응

이준원 · 이현구[†]

서울대학교 화학공학과
(1994년 8월 6일 접수, 1995년 1월 24일 채택)

Aromatization of n-Hexane over Modified HZSM-5 Catalysts 2. Aromatization over Ga/HZSM-5

Jun-Won Lee and Hyun-Ku Rhee[†]

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Kwanak-ku, Seoul 151-742, Korea
(Received 6 August 1994; accepted 24 January 1995)

요 약

HZSM-5 촉매상에서 n-헥산의 방향족화 반응에 있어서 방향족 화합물의 선택도를 향상시키기 위하여 HZSM-5에 Ga를 함침시켜 변형한 다음 실험연구를 수행하였다. Ga 함침에 의하여 방향족 화합물의 선택도는 향상되었으며 Si/Al 비가 높은 경우에도 방향족 화합물의 생성이 관찰되었다. HZSM-5 촉매상에서는 방향족 화합물이 3차 생성물의 형태를 보였으나 Ga 함침촉매상에서는 2차 생성물로 판정되었다. 방향족 화합물의 생성추이에 있어서 Si/Al 비가 낮은 경우에는 톨루엔이 1차 및 최대 생성물이었으나 Si/Al 비가 높은 경우에는 벤젠이 1차 및 최대 생성물로 관찰되는데 이것은 프로필렌/C₄의 비와 연관이 있는 것으로 확인되었다. 반응과정에서 생성되는 수소의 양을 측정한 결과, 방향족 화합물의 생성여부에 관계없이 Ga 함침에 의하여 수소의 생성이 크게 증가하였다. 이러한 Ga의 수소 제거작용에 의하여 크래킹 반응으로 생성된 저급 탄화수소 중에는 파라핀보다 올레핀의 생성이 증가되고 아울러 탈수소고리화 반응이 촉진되기 때문에 방향족 화합물에 대한 선택성이 향상되는 것으로 판단된다. 이로부터 수소전달과 관련하여 이원기능 촉매상에서 n-헥산의 방향족화 반응에 대한 반응경로를 유추하여 HZSM-5의 경우와 비교, 검토하였다.

Abstract—HZSM-5 catalyst was synthesized and modified by impregnating Ga. The modified catalyst was then applied for the aromatization of n-hexane to give rise to a substantial improvement in the selectivity to aromatics. The aromatics were observed even over Ga/HZSM-5 of high Si/Al ratio. The aromatics turned out to be the secondary product in contrast to their being tertiary product over HZSM-5. With respect to the aromatics formation the primary and major product was found to be toluene over Ga/HZSM-5 of low Si/Al ratio whereas it was benzene over Ga/HZSM-5 of high Si/Al ratio. Evidently, this feature was related to the ratio of the amount of propylene to that of C₄-hydrocarbons in the reaction mixture. The hydrogen production was significantly increased by the introduction of Ga regardless of the formation of aromatics. By virtue of the Ga's role of hydrogen scavenger more olefins were formed by cracking reactions and the dehydrocyclization seemed to be promoted. Apparently, this gave rise to the enhancement of the aromatizing activity. From these results the reaction pathways were deduced for the n-hexane conversion over bifunctional Ga/HZSM-5 catalyst and compared with those over HZSM-5 catalyst.

1. 서 론

HZSM-5 촉매상에서 n-헥산은 먼저 크래킹 반응을 통하여 C₁-C₅의 저급 탄화수소로 전환된 후 이러한 탄화수소가 2차적으로 반응을 일으켜 방향족 화합물을 생성하는 것으로 관찰되었다. Bischoff 등[1]에 의하여 제안된 방법을 고려하여 Si/Al 비가 26인 HZSM-5 촉매상에서 탄화수소의 생성추이를 해석한 결과, 초기 생성물은 프로필렌과 C₄이며 방향족 화합물은 3차 생성물의 형태를 보였다. 프로판은 반응온도에 따라 1차 또는 2차 생성물로 나타났다[2].

HZSM-5 촉매상에서 n-헥산의 반응경로는 방향족 화합물의 생성유무에 따라 Si/Al 비가 높은 경우와 낮은 경우로, Si/Al 비가 낮은 경우에 있어서는 프로필렌과 프로판의 생성추이에 따라 고온영역과 저온영역 등 3가지로 나눌 수 있었다. Si/Al 비가 낮고 저온인 경우에는 일단 생성된 프로필렌이 다시 촉매에 흡착되어 propyl carbenium 이온을 형성한 후 이 propyl carbenium 이온과 n-헥산 사이의 수소이온 전달과정(hydride transfer)을 거쳐 propyl carbenium 이온은 프로판으로 탈착되고 n-헥산은 hexyl carbenium 이온으로 전환된 다음 크래킹되는 이분자 반응기구(bimolecular carbenium ion chain mechanism)를 통하여 크래킹 반응이 진행되는 것으로 판단된다[3-5]. 이것은 반응초기에 최대 선택도를 나타낸 프로필렌이 방향족 화합물의 생성이 관찰되지 않음에도 불구하고 반응이 진행되면서 크게 감소하고 이와 병행하여 프로판의 선택도가 증가하는 것으로부터 유추할 수 있는데 반응성이 높은 C₄보다 프로필렌이 이분자 과정에 참여할 가능성이 높은 것은 C₄보다 1.5배 정도의 많은 양이 반응초기에 생성되기 때문이라고 추정된다. 그러나 고온에서는 프로필렌과 프로판의 생성추이에 있어서 앞에서 언급한 현상이 관찰되지 않는 점으로 보아 n-헥산의 크래킹 반응은 단분자 반응기구(monomolecular protolytic cracking mechanism)를 통하여 진행되는 것으로 판단된다[3-5]. Si/Al 비가 높은 경우에는 방향족 화합물이 전혀 생성되지 않으며 저급 탄화수소의 생성추이를 볼 때 단분자 반응기구가 우세한 것으로 판단된다.

방향족 화합물은 Si/Al 비가 100 이하인 경우에만 관찰되었는데 Si/Al 비가 26인 경우에 BTX 중 톨루엔이 최초 생성물이면서 최대 생성물이었으며 벤젠과 자일렌의 생성량은 비슷하였다. 그러나 n-헥산이 93% 전환된 경우에도 방향족 화합물의 선택도는 14% 정도로 낮았다.

본 연구에서는 방향족 화합물의 선택도를 높이고자 방향족 합성에 탁월한 효과를 지닌 Ga를 함침시켜 HZSM

-5 촉매를 변형하였다. 안정한 Ga의 이온상태가 3가이므로 이온교환법은 고려하지 않았는데 Ono 등[6]은 Si/Al 비가 31인 경우 Ga의 최대 이온교환량은 1.2wt%로 그 이상의 Ga는 이온교환된 상태로 세공 내에 존재하지 않는다고 보고하였다. 이렇게 변형된 촉매를 n-헥산의 방향족화 반응에 적용하여 촉매활성과 방향족 화합물의 선택도를 분석하였으며 또한 반응경로를 유추하여 HZSM-5 촉매의 경우와 비교하였다.

2. 실험 및 특성분석

2-1. ZSM-5 및 Ga/ZSM-5 촉매의 제조

본 연구에서 사용된 ZSM-5 촉매는 고상 전환과정 및 액상이온 수송과정의 방법을 적용하여 제조하였다. Si 원으로 sodium silicate, Zeosil, Aerosil 및 Cabosil 등을 사용하였으며 Al 원으로 sodium aluminate를 사용하였다. 유기 양이온으로 TPABr을 사용하였으며 pH 조절을 위하여 고상 전환과정에서는 황산을, 그리고 액상이온 수송과정에서는 NaOH를 이용하였다.

HZSM-5에 Ga를 도입하는 방법으로는 함침법을 사용하였는데 증류수에 적당량의 gallium nitrate를 넣어 충분히 녹인 다음 HZSM-5를 넣고 가끔 저어주면서 하루정도 유지시켰다. 이후 100°C에서 건조시킨 후 550°C 대기상태에서 6시간동안 소성하였다.

2-2. 촉매 반응실험

반응기는 외경 6 mm의 석영관으로 제작하였으며 C. A. 열전대를 촉매층에 설치하여 촉매층이 일정한 온도로 유지되도록 제어하였다. 반응물 및 생성물이 응축되지 않도록 시료 도입부와 배출관을 ribbon heater로 가열하였다. n-헥산, C₁-C₅ 탄화수소 및 방향족 화합물은 Porapak Q(2 m)와 Carbowax 20 M(2 m)을 직렬로 연결한 컬럼을 사용하여 FID로 분석하였고 반응과정에서 생성되는 수소는 molecular sieve 13X 컬럼(5 m)을 이용하여 TCD로 분석하였다.

2-3. 특성분석

Ga 함침촉매의 구조 및 결정형태를 조사하기 위하여 X-선 회절분석(JEOL, JDX-5P), SEM분석(JEOL, JSH-25) 및 TEM분석(JEOL, TEM-200 CX)을 실시하였다. 그 결과 Ga 함침에 의한 변화는 관찰되지 않았으며 HZSM-5와 같은 구조 및 결정형태를 보였다.

Ga 함침에 따른 촉매 표면적의 변화를 BET(Micromeritics ASAP 2000)로 분석하였다. Ga 함침에 의하여 촉매의 표면적은 감소하였는데 Si/Al 비가 26인 경우 HZSM-5의 표면적은 545 m²/g로 나타났으며 3 wt% Ga

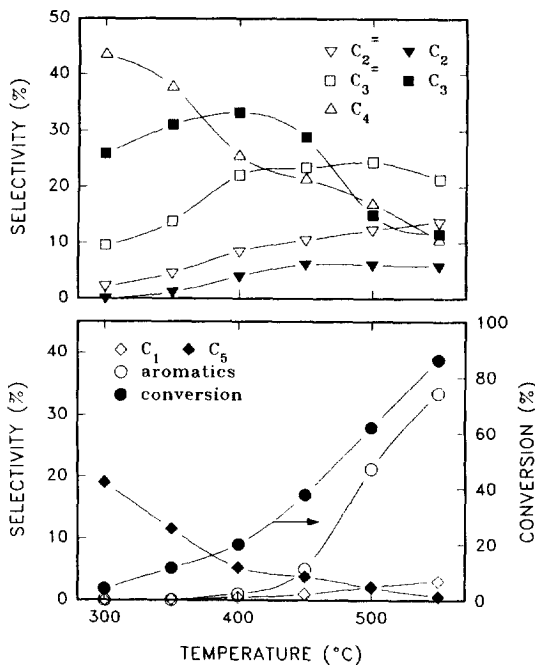


Fig. 1. n-Hexane conversion and product selectivities over 1 wt% Ga/HZSM-5(Si/Al=26) catalyst at various temperatures(WHSV=3.16 hr⁻¹, N₂ flow=15 ml/min).

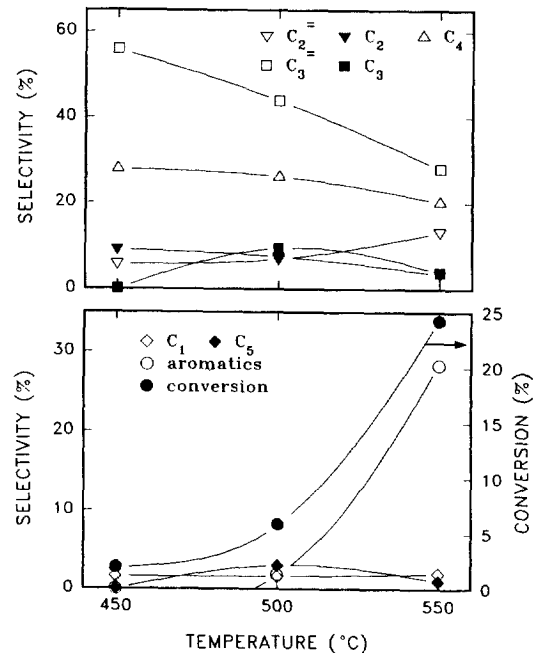


Fig. 2. n-Hexane conversion and product selectivities over 4 wt% Ga/HZSM-5(Si/Al=351) catalyst at various temperatures(WHSV=3.16 hr⁻¹, N₂ flow=15 ml/min).

를 함침시킨 경우에는 521 m²/g로 약간 감소하였다.

Ga 함침에 따른 촉매의 산점변화는 NH₃를 매개체로 하여 TPD로 분석하였다. Ga 함침에 의하여 HZSM-5의 강산점의 양이 감소하였는데 감소정도는 Si/Al 비가 낮은 경우에 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. BET 분석결과와 연관지어 볼 때 산점의 감소는 Ga에 의한 기공막힘현상에 따른 것으로 추정되며 Ga와 HZSM-5 산점간의 이온교환에 따른 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

3. 결과 및 검토

3-1. 반응온도의 영향

Fig. 1은 Si/Al 비가 26인 HZSM-5에 Ga를 1 wt% 함침시킨 촉매상에서 반응온도의 변화에 따른 탄화수소의 선택도 변화를 나타낸 것으로 HZSM-5의 경우[2]와 비교하면 방향족 화합물의 선택도가 증가한 것 이외에는 큰 차이점이 없다. HZSM-5의 경우와 마찬가지로 저온에서는 크래킹 반응에 의한 C₂-C₅의 생성이 두드러졌으며 HZSM-5 촉매상에서는 450°C에서부터 방향족 화합물이 관찰된 데 비하여 Ga이 도입된 촉매상에서는 400°C에서부터 방향족 화합물이 나타나기 시작

하였다.

HZSM-5의 경우와 마찬가지로 프로필렌과 프로판의 선택도가 450°C에서 역전되는 점으로부터 450°C를 기준으로 저온지역과 고온지역으로 구분할 수 있다. 저온에서 프로판이 프로필렌에 비하여 높은 선택도를 보인 것은 HZSM-5 촉매상에서의 반응결과와 같이 프로필렌이 n-헥산의 크래킹 반응에 carbenium 이온을 제공하는 역할을 하기 때문이며 이 propyl carbenium 이온은 n-헥산을 hexyl carbenium 이온으로 전환시키면서 프로판으로 전환되어 촉매표면으로부터 탈착된다. 그러나 고온범위에서는 단분자 과정이 우세하게 되어 HZSM-5의 경우와 같이 프로판의 선택도는 낮은 반면 프로필렌의 선택도가 높게 나타난다.

Si/Al 비가 351인 HZSM-5에 Ga를 4 wt% 함침시킨 촉매상에서 반응온도에 따른 생성물의 선택도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Si/Al 비가 26인 경우와 마찬가지로 저온에서는 크래킹 반응에 의한 저급 탄화수소의 생성이 두드러졌다. 그러나 Si/Al 비가 26인 경우에는 프로필렌, 프로판, C₄ 및 C₅의 생성이 두드러진 반면에 Si/Al 비가 높은 촉매상에서는 프로필렌과 C₄의 생성만이 두드러졌으며 그 중에서도 프로필렌의 선택도가 상당히 높았

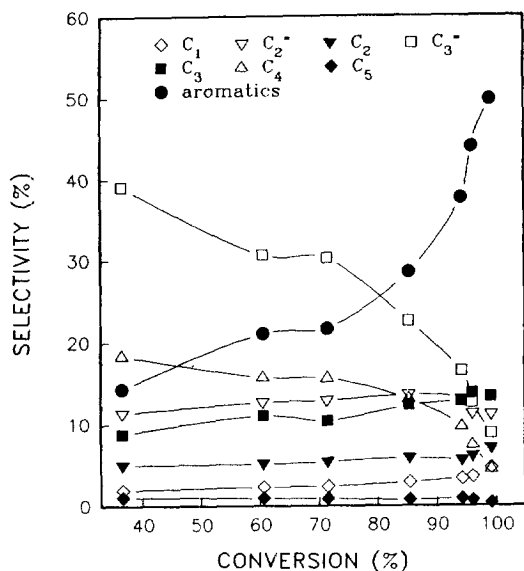


Fig. 3. Product selectivities with n-hexane conversion over 1 wt% Ga/HZSM-5(Si/Al=26) catalyst at 550°C.

다. HZSM-5의 경우와 비교하여 보면 Si/Al 비가 26인 경우와는 달리 탄화수소의 선택도에 있어서 큰 차이를 보였는데 대체로 HZSM-5에 비하여 에탄, 프로판, C₄ 및 C₅ 탄화수소의 선택도가 낮아진 반면에 에틸렌 및 프로필렌의 선택도는 증가하여 결과적으로 Ga 함침에 의하여 저급 탄화수소 중 올레핀의 함량이 높아졌다. 특히 프로필렌의 선택도가 증가하고 C₄의 선택도가 감소하였기 때문에 Ga를 함침시킨 촉매상에서는 프로필렌/C₄의 비가 현저하게 증가하였으며 프로필렌과 프로판의 생성경향으로 보아 n-헥산의 크래킹 과정은 단분자 반응기구를 따라서 진행되는 것으로 판단된다. 한편 Si/Al 비가 높은 HZSM-5 촉매상에서는 방향족 화합물의 생성이 관찰되지 않았으나 Ga 함침에 의하여 변형된 촉매의 경우에는 방향족 화합물의 생성이 관찰되었다.

3-2. 전환율의 영향

방향족 화합물의 선택도가 가장 높게 나타나는 550°C에서 접촉시간을 달리하여 전환율을 변화시켜가면서 n-헥산 전환반응실험을 수행하였다.

Fig. 3과 4는 Si/Al 비가 26인 HZSM-5에 Ga를 1 wt% 함침시킨 촉매상에서 n-헥산의 전환율에 대한 반응생성물의 선택도 및 선택도/전환율의 비의 변화를 나타낸 것이다. 메탄, 에탄, 에틸렌 및 프로판의 선택도는 5-10%로 전체적으로 낮게 유지되었으며 방향족 화합물의 생성이 크게 증가한 경우에도 프로판의 선택도는 그리 높지 않았다. 프로필렌 및 C₄ 탄화수소의 선택도는 전

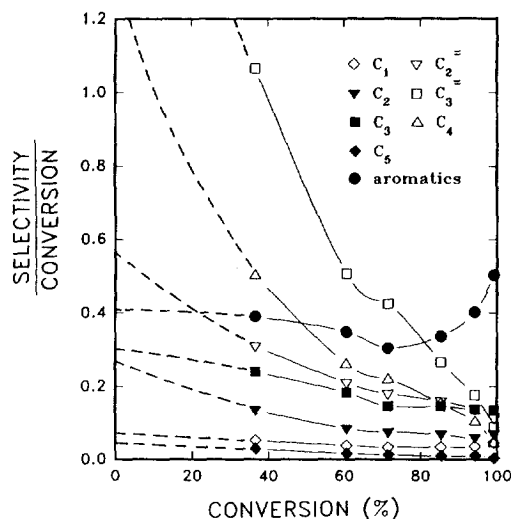


Fig. 4. Product selectivities/conversion vs. n-hexane conversion over 1 wt% Ga/HZSM-5(Si/Al=26) catalyst at 550°C.

환율이 증가하면서 크게 감소하였는데 이 두 탄화수소들의 경우에만 방향족 화합물의 생성과 병행하여 선택도 감소가 관찰되었다. HZSM-5의 경우와 비교하여 보면 C₁-C₅에 해당하는 크래킹 반응에 의한 생성물은 상대적으로 낮은 선택도를 보인 반면에 방향족 화합물의 선택도는 50% 정도로 나타났으며 HZSM-5의 경우의 14%에 비하면 4배 가까이 향상된 것이다.

전환율에 대한 선택도/전환율의 비의 변화를 살펴보면, HZSM-5의 경우[2]와 마찬가지로 프로필렌과 C₄ 탄화수소가 최초 생성물로 판단되지만 HZSM-5의 경우와 달리 반응초기에 프로판 및 에탄의 생성이 에틸렌에 비하여 억제된 것으로 관찰된다. HZSM-5와 가장 큰 차이를 보인 점은 방향족 화합물의 생성추이인데 HZSM-5 촉매상에서는 3차 생성물의 형태를 보인 반면 [2]에 Ga를 함침시킨 촉매상에서는 2차 생성물로 관찰되었다.

Si/Al 비가 351인 경우에 있어서도 Si/Al 비가 26인 경우와 마찬가지로 Ga를 함침시킨 촉매상에서는 프로필렌과 C₄ 탄화수소가 초기 생성물로 나타났으며 방향족 화합물은 2차 생성물의 형태를 보였다. 그러나 Si/Al 비가 351인 경우에 방향족 화합물의 생성이 반응초기에 더욱 두드러졌으며 아울러 에틸렌의 생성도 두드러지게 나타났다. 한편 저급 탄화수소의 생성경향을 HZSM-5의 경우와 비교하면 Ga 함침에 의하여 프로판 및 에탄의 생성이 에틸렌에 비하여 반응초기에 상당히 억제된 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 HZSM-5 촉매상에서는 실험을

수행한 전환율 범위에서 방향족 화합물의 생성이 관찰되지 않았으나 Ga를 함침시킨 촉매상에서는 방향족 화합물의 선택도가 37%로 높게 나타났다.

앞에서 논의한 사항을 종합하여 볼 때 Ga 함침에 의한 효과는 파라핀 생성의 억제, 올레핀 생성의 증가 및 방향족 화합물의 생성촉진으로 요약된다. 그런데 이러한 효과는 Si/Al 비가 높은 촉매상에서 더욱 뚜렷하게 나타났다.

Ga를 함침시킨 촉매상에서는 Al 함량에 관계없이 모두 방향족 화합물이 생성되면서 선택도가 감소한 탄화수소는 프로필렌과 C₄이었으며 C₅ 탄화수소는 HZSM-5 촉매상에서와는 달리 선택도의 변화폭이 작으며 값이 낮아 해석하기 어려웠다. 그런데 HZSM-5 촉매상에서 Al 함량이 낮아 방향족 화합물이 전혀 생성되지 않은 경우에도 프로필렌 및 C₄ 탄화수소와 달리 C₅ 탄화수소의 선택도가 낮게 나타나는 것으로 보아 C₅의 선택도가 낮게 유지되는 것을 전적으로 방향족 합성과정에 참여하기 때문이라고 볼 수 없으며 오히려 C₁-C₃ 탄화수소로의 크래킹 반응에 참여하기 때문인 것으로 생각

된다. 따라서 Ga를 함침시킨 촉매상에서 n-헥산의 크래킹 반응에 의한 생성물 중에서 방향족 화합물의 합성에 참여하는 성분은 HZSM-5의 경우와 같이 프로필렌과 C₄인 것으로 판단된다.

3-3. 방향족 화합물의 생성

저급 탄화수소가 방향족 화합물을 형성하는 과정에 있어서 먼저 이러한 탄화수소가 산점에서 다량화 반응을 통하여 C₆ 이상의 올레핀을 만들어야 한다. 이러한 다량체(oligomer)는 n-헥산보다 반응성이 10배 이상 높아 부수적인 반응을 일으키기가 쉬운데[7, 8] 본 연구에서는 C₆ 이상의 올레핀의 생성은 감지되지 않았다. 따라서 C₆ 이상의 다량체들은 저급 탄화수소로 다시 크래킹되거나 diolefin, triolefin 등으로 전환되어 고리화 반응을 거치는 탈수소고리화 반응과정을 거쳐 방향족 화합물을 형성하게 된다[9-12].

Si/Al 비가 높은 HZSM-5에서는 에틸렌을 제외한 저급 탄화수소의 선택도가 전환율 증가에도 불구하고 일정하게 유지되고 방향족 화합물이 생성되지 않는 점으로

Table 1. n-Hexane conversion and BTX distribution over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts with Si/Al=26(WHSV=3, 16 hr⁻¹, N₂ flow rate=15 ml/min)

	Temp. (°C)	Conv. (wt%)	BTX Yield (wt%)	BTX Select. (%)	Yield(wt%)			C ₃ ⁻/C ₄ ratio
					Benzene	Toluene	Xylene	
HZSM-5	300	1.7	0	0	0	0	0	0.6
	350	13.6	0	0	0	0	0	0.5
	400	28.1	0	0	0	0	0	0.7
	450	38.7	0.6	1.5	0	0.3	0.2	0.9
	500	65.3	3.0	4.5	0.4	1.5	1.0	1.4
	550	77.1	5.9	7.6	1.3	3.2	1.4	1.5
1 wt% Ga	300	4.0	4.0	0	0	0	0	0.2
	350	11.5	0	0	0	0	0	0.4
	400	19.9	0.2	1.0	0	0.2	0	0.9
	450	37.8	1.9	5.0	0.3	0.9	0.7	1.1
	500	62.0	13.1	21.2	3.3	6.7	3.2	1.4
	550	86.3	28.9	33.4	9.1	14.4	5.4	1.5
2 wt% Ga	300	2.6	0	0	0	0	0	0.2
	350	4.9	0	0	0	0	0	0.5
	400	10.8	0	0	0	0	0	1.0
	450	24.9	0.3	1.4	0.2	0.2	0	1.4
	500	55.4	6.8	12.3	1.2	3.2	2.4	1.3
	550	83.7	23.2	27.7	7.1	11.6	4.5	1.7
3 wt% Ga	300	1.1	0	0	0	0	0	0.3
	350	3.7	0	0	0	0	0	0.7
	400	10.2	0	0	0	0	0	1.2
	450	22.9	0.5	2.3	0.2	0.4	0	1.6
	500	48.4	6.1	12.6	1.5	3.0	1.6	1.5
	550	70.6	17.6	24.9	6.3	8.0	3.3	2.2

보아 C_6 이상의 다량체가 생성되었다 하더라도 다시 크래킹되어 C_1 - C_5 탄화수소를 생성시키는 것으로 생각된다.

그러나 Ga를 함침시킨 경우에는 방향족 화합물이 형성되고 프로필렌 및 C_4 탄화수소의 선택도가 감소하는 것으로 보아 Ga가 프로필렌이나 C_4 탄화수소로부터 생성된 다량체의 탈수소고리화 반응을 활성화시켜 방향족 화합물이 형성되는 것으로 판단된다. 아울러 n-헥산의 크래킹 반응에 있어서 Ga 함침에 의한 주된 효과가 파라핀에 비하여 상대적으로 올레핀의 선택도를 높인다는 결과와 연관시켜 볼 때 이러한 올레핀의 선택도 증가는 그만큼 다량체가 형성될 가능성을 높여 주게 되어 궁극적으로 방향족 화합물의 생성이 증가하게 되는 것으로 생각된다.

Ga를 함침시킨 촉매상에서 생성되는 방향족 화합물은 HZSM-5의 경우와 마찬가지로 BTX이었으며 BTX 각 성분의 생성경향은 촉매의 Si/Al 비에 따라 큰 차이를 보였다. Table 1과 2는 각각 Si/Al 비가 26 및 351인 경우에 온도변화에 따른 BTX의 생성추이를 대표적으로 나타낸 것이다. Si/Al 비가 26인 경우에는 톨루엔이 BTX 중 가장 먼저 생성되었으며 반응온도가 증가하면서 벤젠 및 자일렌의 수율이 높아졌는데 HZSM-5나 Ga 함침촉매 모두 톨루엔이 최대 생성물이었다. HZSM-5 촉매상에서는 자일렌이 벤젠보다 다소 높은 수율을 보인 반면

Ga를 함침시킨 경우에는 벤젠이 자일렌보다 많이 생성되었으며 Ga의 함침량이 많아질수록 톨루엔의 생성량에 접근하였다.

Si/Al 비가 99, 122 및 161인 경우에는 벤젠과 톨루엔이 거의 비슷하게 초기에 생성되었으며 반응온도가 증가함에 따라 수율증가 역시 비슷한 수준을 보였으나 자일렌의 생성은 억제되었다. BTX의 생성경향에 있어서 가장 두드러진 특징을 보인 촉매는 Si/Al 비가 351인 경우로 벤젠이 초기 생성물이면서 최대 생성량을 보였으며 톨루엔 및 자일렌의 생성은 크게 억제되었다. Si/Al 비가 649인 경우에도 벤젠이 초기 생성물이면서 최대 생성물이었으며 자일렌은 전혀 생성되지 않았다.

이와 같이 Ga를 함침시킨 경우에 있어서는 Si/Al 비가 낮은 경우를 제외하고 벤젠의 생성속도가 높게 나타났으며 Si/Al 비가 351 및 649인 경우에는 톨루엔이나 자일렌에 비하여 3배 이상의 높은 수율을 보였다. 그러나 Si/Al 비가 26인 HZSM-5 촉매상에서는 톨루엔 및 자일렌의 생성이 벤젠보다 우세한데 이것은 저급 올레핀으로부터 톨루엔이나 자일렌을 생성하는 반응경로가 벤젠보다 우세하고 벤젠을 생성시키는 중간체가 톨루엔이나 자일렌을 생성시키는 중간체보다 불안정하기 때문인 것으로 이해된다[7, 13].

반응경로상로나 중간체의 안정성에 있어서 불리함에도 불구하고 Si/Al 비가 높은 경우에 벤젠의 생성속

Table 2. n-Hexane conversion and BTX distribution over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts with Si/Al=351 (WHSV=3.16 hr⁻¹, N₂ flow rate=15 ml/min)

	Temp. (°C)	Conv. (wt%)	BTX Yield (wt%)	BTX Select. (%)	Yield(wt%)			C ₃ /C ₄ ratio
					Benzene	Toluene	Xylene	
HZSM-5	450	1.2	0	0	0	0	0	
	500	4.4	0	0	0	0	0	
	550	10.5	0	0	0	0	0	
1 wt%	450	1.4	0	0	0	0	0	3.0
Ga	500	6.3	0	0	0	0	0	1.7
	550	24.1	4.3	17.8	2.5	1.3	0.5	1.8
2 wt%	450	1.2	0	0	0	0	0	1.6
Ga	500	6.8	0.2	2.7	0.2	0	0	1.8
	550	23.8	5.6	23.5	3.7	1.2	0.7	1.5
3 wt%	450	1.1	0	0	0	0	0	0.8
Ga	500	10.2	1.1	10.4	0.8	0.3	0	1.7
	550	24.9	6.9	27.5	4.7	1.4	0.8	1.3
4 wt%	450	1.9	0	0	0	0	0	2.0
Ga	500	5.9	0.1	1.8	0.1	0	0	1.7
	550	24.2	6.9	28.3	4.4	1.6	0.8	1.4
5 wt%	450	0.9	0	0	0	0	0	1.1
Ga	500	5.2	0	0	0	0	0	1.6
	550	21.5	5.7	26.6	4.6	0.7	0.4	1.2

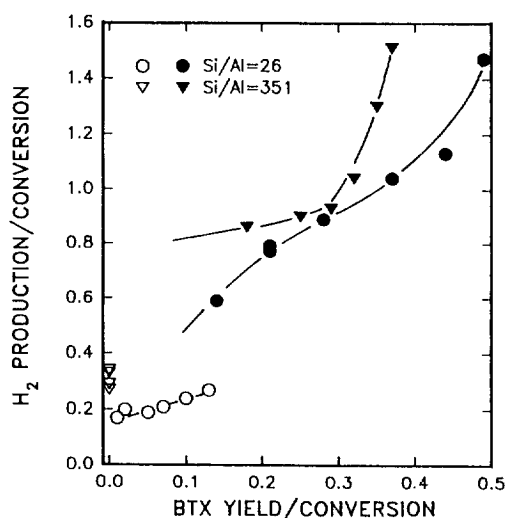


Fig. 5. H_2 production/conversion with BTX yield/conversion over HZSM-5(Si/Al=26 and 351), 1 wt% Ga/HZSM-5(Si/Al=26) and 4 wt% Ga/HZSM-5(Si/Al=351) catalysts at 550°C; open symbols: HZSM-5, filled symbols: Ga/HZSM-5.

도가 빠른 것은 프로필렌과 C_4 의 생성경향으로부터 유추할 수 있다. 이것은 Table 1과 2에 각각 나타난 프로필렌/ C_4 의 비를 검토하여 확인할 수 있는데 방향족 화합물이 생성되기 시작하는 반응온도 부근에서 Si/Al 비가 26인 경우에 프로필렌/ C_4 의 비는 Si/Al 비가 351인 경우보다 상당히 낮은 값을 갖고 있음을 알 수 있다. 아울러 Si/Al 비가 높은 경우에는 Ga를 함침시키게 되면 상대적으로 프로필렌이 다른 탄화수소, 그 중에서도 C_4 에 비하여 높은 선택도를 갖게 되기 때문에 두 개의 프로필렌이 반응하여 벤젠을 합성할 가능성이 높아지며 따라서 벤젠의 생성속도가 높게 나타나는 것으로 추정된다. 이와 같이 BTX 각 성분의 생성추이를 프로필렌과 C_4 의 상대적인 양으로부터 해석하는 것은 Gnep 등[14]에 의하여 일부 언급된 바 있다.

3-4. Ga의 탈수소 기능과 산점의 작용

Fig. 5에는 Si/Al 비가 26 및 351인 HZSM-5와 여기에 Ga를 함침시킨 경우에 있어서 n-헥산 1몰이 반응할 때 생성되는 수소 및 방향족 화합물의 물수를 나타내었다. 방향족 화합물이 생성되지 않은 시점으로 외삽하게 되면 Ga 함침에 의하여 수소의 물수가 증가된 것을 관찰할 수 있는데 이러한 증가는 Si/Al 비가 351인 경우에 더 높게 나타났다. 이것은 Ga 함침에 의하여 저급 탄화수소로부터 올레핀의 생성은 증가하고 파라핀의 생성은 억제되는데 이와 같은 효과가 Si/Al 비가 높은 경우에

더욱 크게 나타나기 때문이다. 방향족 화합물의 생성과 수소의 생성을 연관시키면 Si/Al 비가 26인 경우 HZSM-5 촉매상에서는 방향족 화합물 1몰당 약 1.6몰의 수소가 생성되었으나 Ga 함침촉매상에서는 2.5몰로 나타났으며 Si/Al 비가 351인 Ga 함침촉매상에서는 4몰 정도가 생성되었다. 이 때 생성된 수소의 양이 모두 방향족화 반응에 기인된 것으로는 볼 수 없지만 Ga 함침에 의해서 반응과정 중에 발생된 수소가 효과적으로 제거되는 것을 알 수 있다.

Ga 첨가에 따른 탈수소기능의 증가는 n-헥산의 방향족화 반응에 있어서 크게 두가지 방향으로 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. 첫째는 크래킹 반응에 의한 생성물 중에서 올레핀의 생성을 증가시키고 파라핀의 생성은 억제하는 작용으로써 저급 올레핀의 증가는 그만큼 다량체 형성의 가능성을 높여주고 궁극적으로 방향족 화합물의 생성에 유리한 조건을 조성하여 준다. 두번째는 다량체가 탈수소고리화 과정을 거쳐 방향족 화합물로 전환되는데 있어서 탈수소 과정을 촉진시키는 작용이다.

HZSM-5 촉매상에서 다량체로부터 방향족 화합물이 형성되기 위해서는 올레핀과의 수소전이 과정을 통하여 3몰의 수소가 제거되어야 한다[8, 9, 11]. 그러나 Ga가 첨가되면 올레핀과의 수소전이 과정이 없이 직접 Ga가 수소를 제거하는 역할을 하므로 방향족화 과정은 촉진되고 이로 인하여 올레핀이 수소전이 과정을 통하여 파라핀으로 전환되는 정도가 낮아져 궁극적으로 방향족화 반응에 유리한 조건을 조성한다. Guisnet 등[10]은 Ga_2O_3 상에서 n-헵탄, 헵텐 및 헥센을 반응시킨 결과 방향족 화합물이 생성되지 않았으나 methyl cyclohexane이나 methyl cyclohexene으로부터는 톨루엔이 형성되는 것으로 보고하였다. 따라서 Ga는 직접 방향족 화합물을 형성하지 않고 탈수소 기능과 같은 조촉매 역할을 하여 방향족 화합물의 생성을 촉진시키는 것으로 판단된다.

Fig. 6에 나타난 암모니아 TPD분석 결과를 살펴보면 Ga 함침에 의하여 강산점이 감소되었음에도 불구하고 n-헥산의 전환율은 Ga 함침량이 증가함에 따라서 향상되거나 유지되었다. 특히 Si/Al 비가 높은 경우에는 향상된 정도가 더욱 크게 나타났는데 Kawata 등[8, 15, 16]은 n-헥산이 반응초기에 탈수소 기능점에서 헥센으로 전환되고 따라서 반응성이 100배 이상 높은 헥센이 크래킹 반응에 참여하기 때문에 n-헥산의 전환율이 증가하는 것으로 해석하였다. 1-헥센을 반응시킨 결과 방향족 화합물이 생성되지 않은 시점에서는 반응과정에서 수소가 거의 발생되지 않고 HZSM-5 촉매상에서는 n-헥산 1몰당 0.2몰 정도의 수소가 생성되는데 비하여

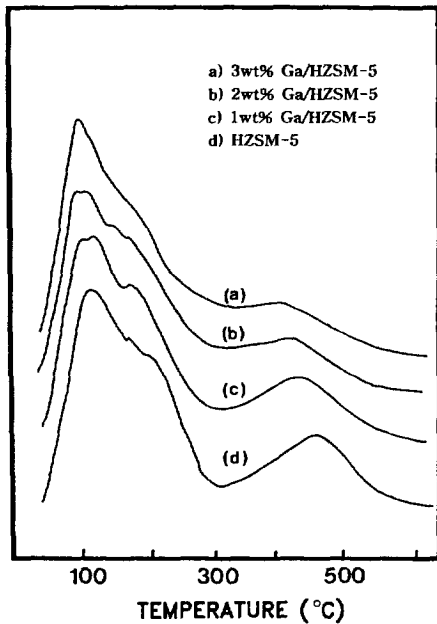


Fig. 6. TPD profiles of NH_3 from various Ga-modified HZSM-5(Si/Al=26) catalysts.

Ga나 Zn을 도입한 경우에는 방향족 화합물이 생성되지 않았을 때 0.7몰 정도로 나타났는데 이에 근거하여 탈수소 기능점을 가진 촉매상에서는 n-헥산이 헥센으로 전환되어 반응하는 것으로 보고하였다.

그러나 방향족 화합물이 생성되지 않은 시점에서 수

소의 생성을 전적으로 n-헥산이 헥센으로 전환되기 때문이라고 보기는 어렵다. Ga_2O_3 상에서 n-헥산을 반응시킨 결과 전혀 반응성이 나타나지 않았는데 이로부터 Ga는 n-헥산의 반응과정 초기에 직접적으로 작용을 하지 않고 n-헥산이 산점에서 크래킹될 때 Ga가 수소의 일부를 제거시켜 주는 조촉매 역할을 하는 것으로 판단된다.

한편 탈수소 기능점의 도입에 따른 촉매의 반응성 증가는 Si/Al 비가 높은 경우에 그 효과가 높았는데, 이러한 반응조건에서 크래킹 반응은 주로 단분자 과정이 우세하게 나타난다고 하더라도 탈수소 기능점에 의한 작용, 즉 올레핀 생성의 증가 역시 크게 나타나므로 생성된 올레핀이 반응에 참여하여 n-헥산을 크래킹하는데 도움을 주는 이분자 과정이 어느 정도는 작용하기 때문에 전환율이 증가된 것으로 생각된다.

위에서의 논의를 종합하면 Fig. 7에 나타낸 것과 같이 Ga/HZSM-5 촉매상에서 n-헥산의 반응경로를 구성할 수 있으며 이로부터 크래킹 반응과 방향족화 반응에 있어서 산점과 탈수소 기능점의 작용을 파악할 수 있다.

4. 결 론

Ga 함침촉매상에서도 HZSM-5의 경우와 마찬가지로 n-헥산은 먼저 크래킹 반응을 통하여 저급 탄화수소로 전환된 후 이들 탄화수소가 2차적으로 반응을 일으켜 방향족 화합물을 생성하는 것으로 관찰되었다. 그러나 HZSM-5의 경우에는 방향족 화합물이 3차 생성물 형

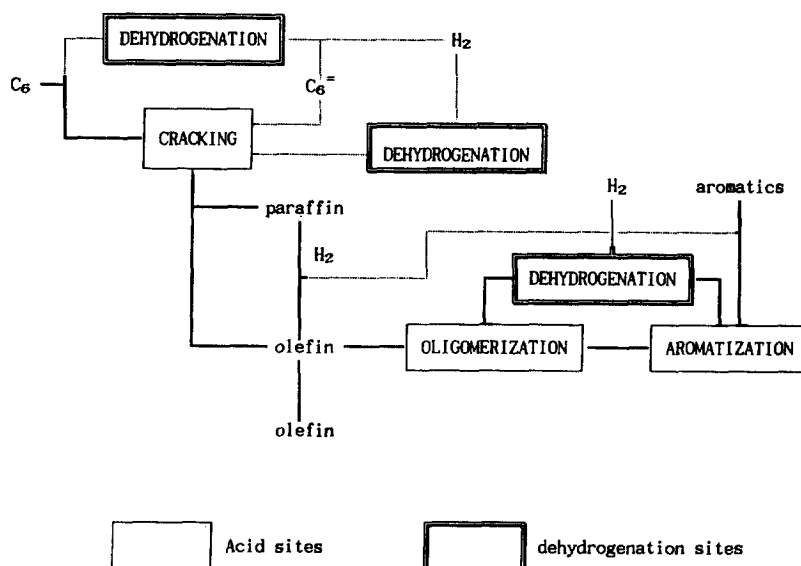


Fig. 7. Reaction pathways for n-hexane conversion over bifunctional Ga/HZSM-5 catalyst.

태로 나타난 반면에 Ga 함침촉매상에서는 2차 생성물 형태를 보여 Ga 함침에 의하여 방향족화 반응이 상당히 촉진되는 것을 알 수 있다.

Ga 함침촉매상에서 n-헥산의 반응경로는 Si/Al 비가 높은 경우와 낮은 경우로, 그리고 Si/Al 비가 낮은 경우에 있어서는 450°C를 기준으로 저온영역과 고온영역 등 3가지로 구분하여 검토할 수 있는데 Si/Al 비가 낮고 저온인 경우에는 이분자 반응기구에 따라서 n-헥산이 크래킹되었으나 고온인 경우에는 단분자 반응기구가 우세하였다. 이 때 방향족 화합물의 생성은 톨루엔이 초기 및 최대 생성물로 나타났으나 Ga 함침에 의하여 벤젠의 생성이 HZSM-5의 경우보다 증가하였다. 또한 Si/Al 비가 높은 경우에는 벤젠이 초기 및 최대 생성량물로 나타났는데 이와 같은 현상은 저급 탄화수소 중 프로필렌/C₄의 비와 밀접한 관계를 갖는 것으로 확인되었다.

Ga 함침에 의하여 산점의 양 및 표면적이 감소되기 때문에 HZSM-5 산점에서만 반응이 일어난다면 Ga 함침은 방향족 화합물의 생성을 억제할 것으로 추정된다. 그러나 반응과정에서 생성되는 수소의 양을 측정할 결과, 방향족 화합물의 생성여부에 관계없이 수소의 생성이 크게 증가하였는데 이러한 Ga의 수소 제거작용으로 인하여 크래킹 반응에 의한 생성물에는 방향족 합성에 필요한 올레핀의 양이 증가되고 동시에 탈수소 고리화 반응이 촉진되어 방향족 화합물에 대한 선택성이 높아지는 것으로 이해된다.

Ga 함침에 따른 상승효과는 비록 Si/Al 비가 높은 경우에 높게 나타났으나 n-헥산의 전환율 및 방향족 화합물에 대한 선택도를 고려할 때 Si/Al 비가 26인 HZSM-5에 Ga를 1 wt% 함침시킨 촉매가 가장 유리하였으며 전환율이 거의 100%일 때 선택도는 약 50%로 HZSM-5에 비하여 4배 가까이 증가한 결과를 보였다.

감 사

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다. 아울러 본 연구의 실험수행에 많은 도움을 준 박용철 군에게 사

의를 표합니다.

참고문헌

1. Bhore, N. A., Klein, M. T. and Bischoff, K. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 313(1990).
2. 이준원, 이정규, 이현구: *화학공학*, **32**(2), 248(1994).
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. Wielers, A. F. H., Vaarkamp, M. and Post, M. F. M.: *J. Catal.*, **127**, 51(1991).
6. Kitagawa, H., Sendoda, Y. and Ono, Y.: *J. Catal.*, **101**, 12(1986).
7. Gnep, N. S., Doyement, J. Y., Seco, A. M., Ribeiro, F. R. and Guisnet, M.: *Appl. Catal.*, **35**, 93(1987).
8. Kanai, J. and Kawata, N.: *J. Catal.*, **141**, 284(1988).
9. Verdine, J. C., Dejaifve, P., Garboski, E. D. and Derouane, E. G.: "Catalysis by Zeolites", Imelik, B. et al., eds., Elsevier, Amsterdam, Vol. 4, 29(1980).
10. Gnep, N. S., Doeymet, J. Y. and Guisnet, M.: *Mol. Catal.*, **45**, 281(1988).
11. Meriaudeau, P., Sapaly, G. and Naccache, C.: "Zeolites: Facts, Figures, Future", Kazansky, V. B., Kustov, L. M., Khodakov, A. Y., Jacobs, P. A. and van Santen, R. A. eds., Elsevier, Amsterdam, 1173(1989).
12. Guisnet, M. and Gnep, N. S.: *Appl. Catal.*, **89**, 1(1992).
13. Dejaifve, P., Vedrine, J. C., Bolis, V. and Derouane, E. G.: *J. Catal.*, **63**, 331(1980).
14. Gnep, N. S. and Doyement, J. Y.: *Appl. Catal.*, **43**, 155(1988).
15. Kanai, J. and Kawata, N.: *Appl. Catal.*, **55**, 115(1989).
16. Kanai, J.: "Successful Design of Catalysts Future Requirements and Development", Inui, T., ed., Elsevier, Amsterdam, 211(1989).