

## Ga로 변형된 HZSM-5 촉매상에서 *n*-헥산의 방향족화 반응

이준원 · 박용철 · 이현구<sup>†</sup>

서울대학교 화학공학과  
(1995년 4월 25일 접수, 1995년 9월 26일 채택)

## Aromatization of *n*-Hexane over HZSM-5 Type Catalysts Modified with Gallium

Jun-Won Lee, Yong Chul Park and Hyun-Ku Rhee<sup>†</sup>

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Kwanak-ku, Seoul 151-742, Korea  
(Received 25 April 1995; accepted 26 September 1995)

### 요 약

Ga를 HZSM-5에 함침시켜 공기 중에서 소성하게 되면 Ga는 가장 안정한 산화상태인  $Ga_2O_3$ 로 전환되므로  $Ga_2O_3$ 를 HZSM-5와 물리적으로 혼합한 후 *n*-헥산의 전환반응에 적용하였다. 반응결과를 Ga 함침촉매와 비교하고 TEM 및 TPD 분석결과와 연관지어 HZSM-5의 산점과 Ga의 작용점 사이의 관계를 검토하였다. 또한 Ga를 구조격자 내부에 도입하여 gallosilicate를 제조한 후 방향족 화합물에 대한 선택도를 조사하였으며 소성온도 및 Ga 함침에 의한 영향을 조사하고 촉매의 특성분석 결과와 연관지어 방향족화 반응에 대한 활성점을 규명하였다.

**Abstract**—Since the species Ga in Ga/HZSM-5 would be converted to  $Ga_2O_3$ (the most stable oxidized state) if calcined in air, HZSM-5 was mixed mechanically with  $Ga_2O_3$  and applied to the conversion of *n*-hexane. The experimental results of the catalytic reaction was compared with those over Ga/HZSM-5 catalyst. The mixture catalyst was also characterized by TEM and TPD analysis. These results were combined together to elucidate the relationship between the acid sites of HZSM-5 and active gallium species. Also, gallosilicate was synthesized by introducing Ga into the framework and applied to the conversion of *n*-hexane. Investigated here were the BTX selectivity, the influence of the calcination temperature and the effect of Ga-impregnation. This information was then correlated with the catalytic characteristics of gallosilicate to examine the active site for aromatization reaction.

**Key words:** *n*-Hexane Aromatization, Ga/HZSM-5,  $Ga_2O_3$  + HZSM-5, Gallosilicate

### 1. 서 론

Ga 함침촉매상에서도 HZSM-5의 경우와 마찬가지로 *n*-헥산은 먼저 크래킹 반응을 통하여 저급 탄화수소로 전환된 후 이러한 탄화수소가 2차적으로 반응을 일으켜 방향족 화합물을 생성하는 것으로 관찰되었다. 그러나 Ga 함침촉매상에서 방향족화 반응은 HZSM-5에 비하여 상당히 촉진되었다[1].

Ga 함침촉매상에서 *n*-헥산의 반응경로는 Si/Al 비가 높은 경우와 낮은 경우로, Si/Al 비가 낮은 경우에 있어서는 450°C를 기준으로 저온영역과 고온영역 등 3가지로 구분하여 설정할 수 있었다. Si/Al 비가 낮고 저온인 경우에는 이분자 과정으로 *n*-헥산이 크래킹되었으나 고온인 경우에는 단분자 과정이 우세하였다[2-4]. 이 때 방향족 화합물의 생성은 톨루엔이 초기 및 최대 생성물로 나타났으나 Ga 함침에 의하여 벤젠의 생성이 HZSM-5상에서보다 증가하였다. Si/Al 비가 높은 경우에는 벤젠이 초기 및 최대 생성물로 나타났는데 이것은 저급 탄화수소중 프로필렌/ $C_4$ 의 비와 밀접한 관계를 갖는 것으로 확인되었다[1].

Ga 함침에 의하여 산점의 양 및 표면적이 감소하기 때문에 HZSM

-5 산점에서만 반응이 일어난다면 Ga 함침은 방향족 화합물의 생성을 억제할 것으로 추정된다. 그러나 반응과정에서 생성되는 수소의 양을 측정한 결과, 방향족 화합물의 생성여부에 관계없이 수소의 생성이 크게 증가하였는데[1] 이러한 Ga의 수소 제거작용으로 인하여 크래킹 반응에 의한 생성물에는 방향족 합성에 필요한 올레핀의 생성이 증가되고 아울러 탈수소고리화 반응이 촉진되어 방향족 화합물에 대한 선택도가 높아지는 것으로 판단된다.

Ga를 HZSM-5에 함침시켜 공기 중에서 소성하게 되면 Ga는 가장 안정한 산화상태인  $Ga_2O_3$ 로 되는데[5-7] 본 연구에서는  $Ga_2O_3$ 를 HZSM-5와 물리적으로 혼합한 촉매상에서 *n*-헥산의 전환반응실험을 수행하여 반응성 및 선택성을 검토하였다. 또한 Ga를 구조격자 내에 도입하여 gallosilicate를 제조하고 반응성 및 소성온도의 영향을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2-1. 촉매의 제조

HZSM-5 및 gallosilicate는 Bekkum 등[8]에 의하여 발표된 방

법을 근거로 하여 제조하였으며 gallosilicate 제조시 반응물 젤의 조성물비는 16 Na<sub>2</sub>O : 100 SiO<sub>2</sub> : 1 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 17 (TPA)<sub>2</sub>O : 4880 H<sub>2</sub>O로 하였다.

## 2-2. 촉매반응실험

반응실험은 연속식 미분형 반응기를 사용하여 수행되었는데, 반응기는 외경 6 mm의 석영관으로 제작하였으며, 반응기 전체가 일정한 온도로 유지되도록 전기로안에 설치하였다. 반응물인 *n*-헥산은 microfeeder(Sage Instruments, 341A)를 사용하여 일정한 속도로 공급하였으며 질소를 반응물의 운반기체로 사용하였다.

소성을 마친 촉매를 석영 반응기 안에 고정시킨 다음 운반기체인 질소가 흐르는 상태에서 550°C까지 온도를 높인 후 1시간 정도 활성화시켰다. 이어서 온도를 반응온도로 낮추고 반응물을 공급하기 시작하였다. 반응을 1시간 정도 진행하여 정상상태에 도달하였을 때 시료를 채취하여 GC로 분석하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3-1. 촉매의 특성분석

제조된 gallosilicate의 구조는 XRD(JEOL, JDX-5P) 및 FTIR(Perkin-Elmer, 1700X/8600)로 분석하였으며 그 결과 제조된 gallosilicate는 HZSM-5와 동일한 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 소성온도에 따른 결정도의 변화는 X-선 회절분석에 있어서 선회절 반사각(2θ)이 22.5-24.5°에서 나타나는 피크의 높이로 비교하였는데[9] gallosilicate를 750°C에서 소성한 경우에는 550°C에서 소성한 경우에 비하여 약 15%의 결정손실이 나타났다.

제조된 gallosilicate를 SEM(JEOL, JSM-35)으로 분석한 결과 그 결정형태는 촉매제조시 반응혼합물의 물비 및 Si원을 동일하게 한 HZSM-5의 결정형태와 같았다.

Ga 함침촉매 및 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매의 결정형태를 TEM(JEOL, TEM-200 CX)으로 분석하였다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 경우에는 HZSM-5 결정사이에 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정이 발견되었으나 Ga를 함침시킨 경우에는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정은 물론 ZSM-5의 표면에 어떠한 변화도 관찰되지 않았다. 이것은 함침시킨 Ga가 ZSM-5의 외표면에 강하게 정착되어 있기 때문으로 생각되며 따라서 Ga를 함침시킨 Ga/HZSM-5의 경우 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매에 비하여 Ga와 ZSM-5의 접촉정도가 상당히 높을 것으로 평가된다.

합성한 촉매의 표면적은 BET(Micromeritics, ASAP 2000)법으로 측정하였는데 gallosilicate를 550°C에서 소성한 경우에는 표면적이 528 m<sup>2</sup>/g인데 비하여 750°C에서 소성한 경우에는 497 m<sup>2</sup>/g으로 감소하였다. 소성온도의 증가에 의한 gallosilicate의 표면적 감소는 구조적자재의 Ga가 외부표면으로 이동하기 때문인 것으로 보고되어 있다[10].

촉매의 산점은 NH<sub>3</sub>를 매개체로 하여 TPD로 분석하였다. Fig. 1에는 Si/Al 비가 26인 HZSM-5에 Ga를 함침한 Ga/HZSM-5와 HZSM-5에 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매에 대한 TPD 분석결과를 나타내었다. Ga 도입에 따라 강산점의 양이 감소하는 것으로 관찰되었으며 강산점의 감소는 Ga를 함침시킨 경우에 더 크게 나타났다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 경우에 촉매를 550°C와 같은 고온에서 활성화시키게 되면 HZSM-5와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간에 접촉이 일어나 HZSM-5에 어느 정도 기공 막힘 현상이 일어날 것으로 기대된다. 그러나 그 정도는 Ga를 함침시킨 경우보다 낮을 것이며 따라서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매상에서 강산점이 감소되는 정도가 Ga를 함침시킨 경우보다 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

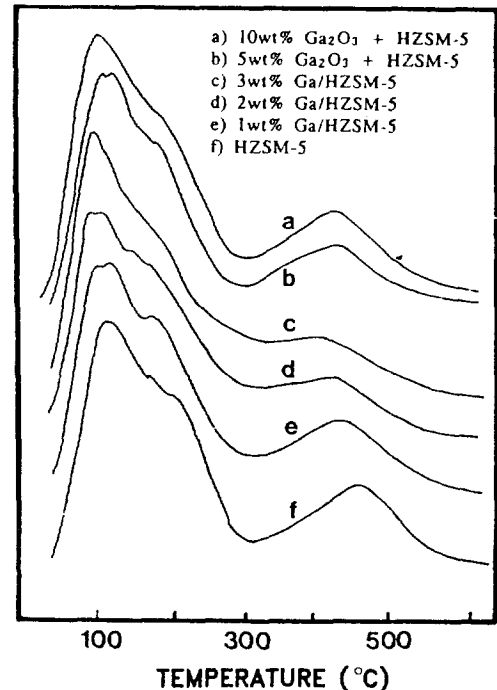


Fig. 1. TPD profiles of NH<sub>3</sub> from HZSM-5 and Ga-modified HZSM-5 catalysts with Si/Al=26.

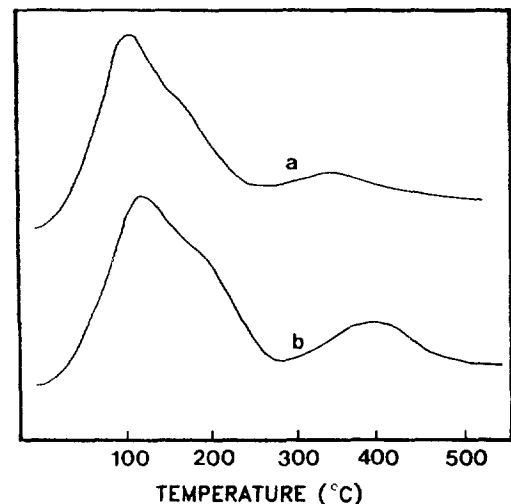


Fig. 2. TPD profiles of NH<sub>3</sub> from gallosilicates(Si/Ga=50) calcined at (a) 750°C and (b) 550°C, respectively.

Gallosilicate에 대한 TPD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었는데, 이 결과에 의하면 상당한 양의 강산점이 관찰된다. 이로써 촉매제조시에 넣어준 Ga가 촉매의 구조적자재로 도입되어 산점을 형성하였음을 확인할 수 있다. 750°C에서 gallosilicate를 소성한 경우에는 강산점이 크게 감소하였는데 이것은 소성온도의 증가에 의하여 강산점을 이루고 있던 gallosilicate 구조적자재의 Ga가 이동하기 때문으로 판단되며 BET 분석결과와 표면적이 감소된 점과 연관시켜 볼 때 소성온도 증가에 의하여 Ga는 구조적자재로부터 촉매의 외부표면으로 이동한 것으로 추정된다. 아울러 X-선 회절분석에 있어서 결정도가 약 15% 감소된 점으로 보아 이 때 gallosilicate 구조가 일부 파괴된 것으로 판단된다.

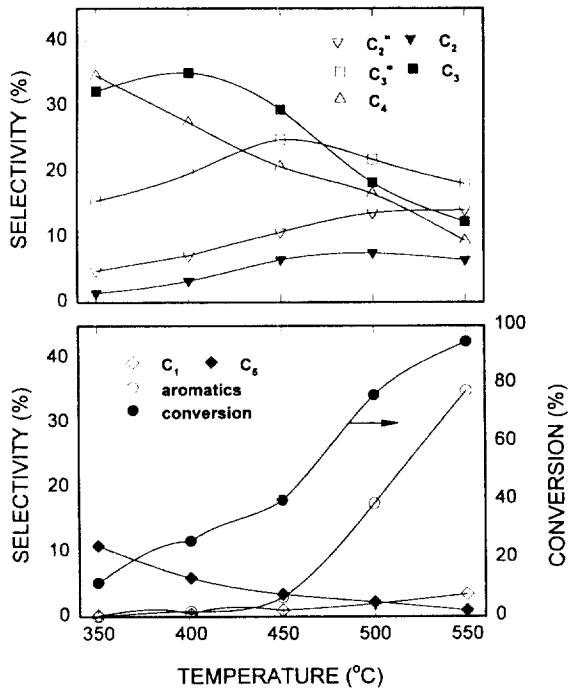


Fig. 3. *n*-Hexane conversion and product selectivities over 10 wt%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  + HZSM-5 (Si/Al = 26) catalyst at various temperatures (WHSV = 3.16  $\text{hr}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  flow = 15 ml/min).

### 3-2. HZSM-5와 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 혼합한 촉매

#### 3-2-1. 촉매의 반응성

Si/Al 비가 26, 122, 161, 351 및 649인 HZSM-5에  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 5 wt%에서 25 wt%까지 물리적으로 혼합한 후 *n*-헥산의 전환반응에 적용하였다.

Fig. 3은 대표적으로 Si/Al 비가 26인 HZSM-5에 10 wt%의  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 혼합한 촉매상에서의 반응실험결과를 나타낸 것으로 HZSM-5 또는 Ga 함침촉매와 특별한 차이점이 발견되지 않았다. 즉 HZSM-5 및 Ga 함침촉매의 경우와 마찬가지로 프로필렌과 프로판의 선택도가 역전되는 것으로부터 450°C 이하에서는 이분자 과정에 따라서 크래킹 반응이 진행되는 것으로 판단되며 450°C 이상의 고온에서는 단분자 과정이 우세해지는 것으로 판단된다. Ga 함침촉매의 경우와 마찬가지로  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  도입에 의하여 방향족 화합물의 선택도는 HZSM-5에 비하여 크게 향상되었다[11].

Ga 함침촉매와 마찬가지로  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 혼합한 경우에도 Ga 도입에 따른 효과는 Si/Al 비가 높은 촉매상에서 더욱 뚜렷하였다. 저급 탄화수소에 있어서 에탄 및 프로판의 선택도는 HZSM-5에 비하여 억제되고 에틸렌 및 프로필렌의 선택도는 증가하여 결과적으로 올레핀 생성은 촉진되고 파라핀의 생성은 억제되었다. 또한 HZSM-5에 비하여  $\text{C}_4$ 의 선택도가 감소하여 프로필렌/ $\text{C}_4$ 의 비가 증가하였다. 그러나 그 변화폭은 Ga 함침촉매의 경우보다 낮아  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 혼합한 촉매에 있어서 반응경향은 Si/Al 비가 낮은 경우를 제외하고는 대체로 Ga 함침촉매와 HZSM-5의 중간정도 되는 것으로 나타났다.

#### 3-2-2. 방향족 화합물의 생성

Fig. 4는 Si/Al 비 및  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  혼합량을 달리하여 제조한 촉매 중에서 전환율이나 선택도가 가장 높게 나타난 촉매에 대하여 *n*-헥산의 전환율 및 방향족 화합물의 생성분포를 나타낸 것이다. Si/Al 비가 26인 경우에는 HZSM-5나 Ga 함침촉매와 마찬가지로 톨루엔이

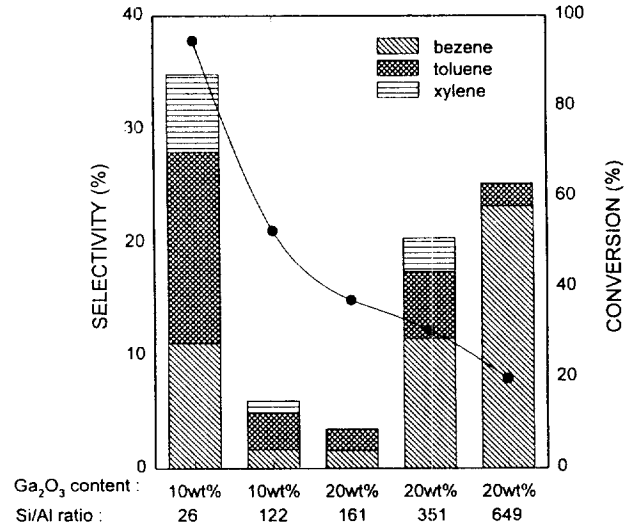


Fig. 4. *n*-Hexane conversion and BTX distribution over various  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  + HZSM-5 catalysts at 550°C (WHSV = 3.16  $\text{hr}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  flow = 15 ml/min).

초기 및 최대 생성물이었다. Si/Al 비가 높아짐에 따라 벤젠의 생성은 촉진되고 자일렌의 생성은 억제되었는데 Si/Al 비가 351 이상에서는 벤젠이 초기 및 최대 생성물로 나타났다. 이러한 BTX의 생성추이는 Ga 함침촉매의 경우와 유사한 것이다[1].

Ga 함침촉매의 경우와 같이 *n*-헥산의 전환율은 Al 함량이 적어 지면서 낮아지는 일반적인 현상을 보인 반면 방향족 화합물의 선택도는 감소하다가 Si/Al 비가 351에서 다시 증가하였다. 또한 방향족 화합물의 생성경향에 있어서도 큰 차이를 보였는데 앞에서 언급한 바와 같이 벤젠의 생성은 높게 나타난 반면 자일렌은 물론 톨루엔까지도 그 생성이 상당히 억제되었다.

Fig. 3의 반응실험결과를 보면 방향족 화합물이 생성됨에 따라 선택도가 감소된 것은 프로필렌, 프로판,  $\text{C}_4$  및  $\text{C}_5$  탄화수소로 나타났다. 그러나 프로판의 경우 다른 탄화수소에 비하여 반응성이 떨어지며[5] 반응온도가 증가함에 따라 프로판의 선택도가 감소하는 것은 크래킹 반응과정이 이분자 과정에서 단분자 과정으로 변화하기 때문이며 방향족 화합물의 생성과는 무관하다는 점을 고려할 때 프로판의 선택도 감소는 방향족 화합물의 생성과정과 직접 관계되지 않는 것으로 판단된다. 한편  $\text{C}_5$  탄화수소는 산점의 양이 매우 적은 HZSM-5 촉매상에서 방향족 화합물이 전혀 생성되지 않은 경우에도 고온에서 프로판이나  $\text{C}_4$ 와는 달리 선택도가 감소하였다. 이것은 크래킹 반응에 의한 것으로  $\text{C}_5$ 의 크래킹 반응이 쉽게 일어나는 고온에서  $\text{C}_5$  탄화수소의 방향족 합성과정에 대한 참여정도는 프로필렌이나  $\text{C}_4$ 보다 낮을 것으로 생각되며  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 혼합한 촉매상에서 일어나는  $\text{C}_5$ 의 선택도 감소 역시 크래킹 반응에 의한 것으로 생각된다. 따라서  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 혼합한 촉매상에서도 HZSM-5나 Ga 함침촉매의 경우와 마찬가지로 방향족 합성에 있어서 중요한 역할을 하는 탄화수소는 프로필렌과  $\text{C}_4$ 인 것으로 추정된다.

이러한 논의를 바탕으로 Si/Al 비가 높은 촉매상에서 벤젠의 생성이 반응경로상으로는 중간체의 안정성면에 있어서 불리함[12, 13]에도 불구하고 톨루엔이나 자일렌에 비하여 높은 것은 프로필렌/ $\text{C}_4$ 의 비가 증가한 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 비록 프로필렌의 반응성이  $\text{C}_4$ 에 비하여 떨어진다 하더라도 상대적으로 프로필렌의 양이 많아지게 되면 프로필렌이 서로 반응할 가능성이 높아져 벤젠의 생성속도가 증가하게 된다.

**Table 1. *n*-Hexane conversion and BTX distribution over Ga-impregnated HZSM-5 catalysts and HZSM-5 mixed with Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 500°C and 550°C (WHSV=3.16 hr<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> flow=15 ml/min)**

		Reaction temp.	Conv.	BTX yield	BTX select.	Yield(wt%)		
		(°C)	(wt%)	(wt%)	(%)	Benzene	Toluene	Xylene
Si/Al = 161	Impregnated							
	4 wt% Ga	500	19.3	1.7	8.7	0.9	0.8	0
		550	28.6	5.9	20.7	3.2	1.8	0.9
	5 wt% Ga	500	13.6	0.9	6.7	0.6	0.4	0
		550	21.0	4.2	15.7	2.9	1.3	0
	Mixed							
	5 wt% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	15.3	0	0	0	0	0
		550	37.0	0	0	0	0	0
Si/Al = 351	Impregnated							
	4 wt% Ga	500	5.9	0.1	1.8	0.1	0	0
		550	24.2	6.9	28.3	4.4	1.6	0.8
	5 wt% Ga	500	5.2	0	0	0	0	0
		550	21.5	5.7	26.6	4.6	0.7	0.4
	Mixed							
	5 wt% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	4.3	0	0	0	0	0
		550	14.4	0	0	0	0	0
Si/Al = 649	Impregnated							
	4 wt% Ga	550	12.0	5.3	29.5	5.0	0.3	0
	5 wt% Ga	550	31.1	6.7	29.0	6.2	0.4	0
	Mixed							
	5 wt% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	43.3	0.5	6.5	0	0	0

### 3-2-3. Ga 함침촉매와의 반응성 비교

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매상에서 크래킹 반응에 의한 저급 탄화수소의 생성추이는 Ga 함침촉매의 경우와 거의 유사하나 특히 Si/Al 비가 높을 때 Ga의 도입방법에 관계없이 나타나는 올레핀의 증가, 파라핀 생성의 억제와 같은 효과는 Ga를 함침시킨 경우보다 다소 낮았다. 그러나 무엇보다도 Ga 함침촉매와의 반응성 비교에서 뚜렷이 관찰되는 차이는 전환율 및 방향족 화합물에 대한 선택도로서 Si/Al 비에 따라 Ga 도입방법에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

Table 1에는 Ga의 도입량이 비슷한 촉매에 대하여 도입방법에 따른 *n*-헥산의 전환율, 방향족 화합물의 수율 및 선택도를 표시하였는데 전환율은 대체로 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매상에서 높게 나타난 반면 방향족 화합물의 수율 및 선택도는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매상에서 Si/Al 비에 관계없이 상당히 낮은 값을 나타내었다.

Ga를 함침한 HZSM-5와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 HZSM-5 사이의 가장 큰 차이는 Ga의 작용점과 HZSM-5의 산점사이의 접촉관계로 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 경우에 비하여 Ga를 함침한 경우에 두 작용점사이의 접촉관계는 훨씬 밀접한 것이며 이것은 앞에서 TEM이나 TPD 분석결과로부터 확인된 바 있다. 그런데 Ga의 도입방법에 따라 큰 차이를 나타낸 방향족 화합물의 생성과정을 살펴보면, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 탄화수소로부터 방향족 화합물이 형성되기 위해서는 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 올레핀이 다량체를 만든 다음 이러한 diolefin이나 triolefin이 고리화 반응을 거쳐야 하는데[14-16] 반응과정이 산점에서만 일어날 수도 있으나 올레핀이 diolefin이나 triolefin으로 전환되는 과정에서 Ga의 탈수소 기능이 작용하게 되면 반응은 훨씬 촉진될 것이다. 이와 같이 방향족 화합물의 생성과정은 연속적으로 이루어지기 때문에 HZSM-5의 산점과 Ga의 작용점이 밀접한 관계를 이루는 것이 방향족 화합물의 생성에 유리하며 따라서 Ga를 함침한 촉매상에서 방향족 화합물의 수율 및 선택도가 높게 나타난 것으로 판단된다. 또한 올레핀의 선택도가 향상되는 정도가 Ga 함침촉매상에서 다소 높게 나타난 것도 하나의 원인으로 여겨지는데 크래킹 반응에 의한 생성물 중에

**Table 2. *n*-Hexane conversion and BTX selectivity over gallosilicate, HZSM-5, and Ga-impregnated HZSM-5 catalysts at three different temperatures (WHSV=3.16 hr<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> flow=15 ml/min)**

		Reaction temperature(°C)		
		450	500	550
Gallosilicate (Si/Ga=50)	Conv.(wt%)	7.1	23.9	55.6
	BTX yield(wt%)	0.7	3.1	10.9
	BTX select.(%)	10.1	19.9	19.6
HZSM-5 (Si/Al=99)	Conv.(wt%)	8.7	24.0	49.0
	BTX yield(wt%)	0	0	0.4
	BTX select.(%)	0	0	0.9
1 wt% Ga/HZSM-5 (Si/Al=99)	Conv.(wt%)	9.7	25.6	59.1
	BTX yield(wt%)	0	1.4	18.3
	BTX select.(%)	0	5.4	30.9
2 wt% Ga/HZSM-5 (Si/Al=99)	Conv.(wt%)	7.6	22.6	46.7
	BTX yield(wt%)	0	1.0	7.2
	BTX select.(%)	0	4.4	15.4

올레핀의 선택도가 높게 되면 상대적으로 다량화 반응이 촉진될 것이기 때문이다.

### 3-3. Ga를 구조격자내에 도입한 촉매

#### 3-3-1. 촉매의 반응성

Table 2는 gallosilicate와 비슷한 전환율을 보인 HZSM-5와 여기에 Ga를 함침한 촉매상에서 *n*-헥산의 전환율과 방향족 화합물의 수율 및 선택도를 비교한 것으로 gallosilicate촉매상에서 방향족 화합물에 대한 선택성은 HZSM-5에 비하여 많이 향상되었으나 Ga 함침촉매에는 미치지 못하였다. Gallosilicate의 경우에 Ga가 모두 구조격자의 T-site에만 존재한다면 gallosilicate는 단지 산점만을 가지게 되고 따라서 방향족 화합물의 생성정도는 HZSM-5의 경우와

**Table 3. *n*-Hexane conversion and BTX distribution over gallosilicate and Ga-impregnated gallosilicate catalysts calcined at two different temperatures (WHSV = 3.16 hr<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> flow = 15 ml/min)**

	Reaction temp. (°C)	Conv. (wt%)	BTX yield (wt%)	BTX select. (%)	Yield(wt%)		
					Benzene	Toluene	Xylene
Gallosilicate	450	7.1	0.7	10.2	0.5	0.2	0
(Si/Ga = 50)	500	23.9	3.1	12.9	2.2	0.9	0
(550°C) <sup>a</sup>	550	55.6	10.9	19.6	6.6	3.3	1.0
Impregnated	450	16.7	3.6	21.8	2.7	0.9	0
1 wt% Ga	500	41.0	12.9	31.5	8.3	3.1	1.6
	550	67.2	23.8	35.4	15.1	5.5	3.1
Impregnated	450	19.0	3.0	15.7	2.2	0.8	0
3 wt% Ga	500	54.8	17.2	31.3	9.3	5.0	2.9
	550	96.0	40.5	42.2	24.5	10.1	5.9
Gallosilicate	450	23.6	5.1	21.6	3.2	1.0	0.9
(Si/Ga = 50)	500	59.7	18.7	31.4	10.9	4.2	3.6
(750°C) <sup>a</sup>	550	87.7	37.0	42.2	21.1	9.6	6.3
Impregnated	450	13.0	3.1	24.0	1.8	0.7	0.7
1 wt% Ga	500	40.9	10.5	25.6	6.6	2.2	1.7
	550	81.4	31.6	38.8	19.3	8.0	4.3

a) calcination temperature

유사할 것이다. Gallosilicate 촉매상에서 방향족 화합물의 선택도가 높게 나타난 것은 gallosilicate의 구조격자 외부에 Ga가 존재하기 때문으로 추정되는데 Kanai와 Kawata[17]는 gallosilicate 촉매상에서 방향족 화합물의 선택도가 높게 나타나는 현상은 제조과정 중 불순물로 외부에 존재하게 되는 Ga나 550°C 소성과정에서 구조격자로부터 외부표면으로 이동된 Ga에 기인하는 것으로 해석하였다.

한편 제조된 gallosilicate와 반응성이 비슷한 Si/Al 비가 99인 HZSM-5 촉매상에서 크래킹 반응에 의한 저급 탄화수소의 생성경향을 비교하여 볼 때 에탄 및 프로판의 생성은 억제되었고 에틸렌 및 프로필렌의 생성은 촉진되었다. 즉 저급 탄화수소 중 올레핀의 생성은 촉진되고 파라핀의 생성은 억제되는 결과가 나타났는데 이것은 HZSM-5를 Ga로 변형시킨 경우와 같은 현상을 보인 것이다.

### 3-3-2. 소성온도의 영향

Gallosilicate를 높은 온도에서 소성하면 구조격자내의 Ga가 촉매의 외부표면으로 이동하게 되는데 Kanai와 Kawata[10]는 소성온도를 600°C에서 800°C까지 변화시켜 가면서 방향족 화합물의 생성에 대한 소성온도의 영향을 조사하였다. 방향족 화합물의 수율은 gallosilicate의 소성온도와 함께 증가하다가 750°C에서 일정하게 나타났는데, 750°C 이하에서는 탈수소 작용기로서의 Ga가 계속 구조격자로부터 외부로 나오지만 750°C 이상에서는 더 이상 구조격자에서 외부로 이동하지 않아 외부표면에 존재하는 Ga가 일정한 양을 유지하기 때문에 탈수소 성질이 그대로 유지되는 것으로 해석하였다.

소성온도를 달리한 gallosilicate와 여기에 Ga를 함침한 경우에 있어서 전환율 및 방향족 화합물의 생성경향은 Table 3과 같다. Gallosilicate를 750°C에서 소성한 경우 550°C에서 소성한 경우보다 전환율 및 방향족 화합물에 대한 선택도가 향상되었는데 방향족 화합물의 선택도는 2배이상으로 증가하였다. 또한 저급 탄화수소에 있어서는 750°C에서 소성한 경우를 550°C에서 소성한 경우와 비교하면 에탄 및 프로판의 선택도는 저하되고 에틸렌의 선택도는 증가하여 파라핀 생성의 억제 및 올레핀 생성의 증가와 같은 현상이 나타났다. 이것은 HZSM-5에 Ga를 도입하였을 때에도 나타난 현

**Table 4. *n*-Hexane conversion and product distribution over various catalysts at 550°C (WHSV = 1.42 hr<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> flow = 9.5 ml/min)**

Si/Al = 26	HZSM-5	Impregnated with 1 wt% Ga	Mixed with 10 wt% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Yield(wt%)			
C <sub>1</sub>	2.8	4.6	3.9
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	16.1	11.1	11.4
C <sub>2</sub>	9.6	7.0	6.9
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	18.6	8.8	10.7
C <sub>3</sub>	19.8	13.3	12.1
C <sub>4</sub>	12.4	4.5	5.3
C <sub>5</sub>	1.5	0.4	0.6
Benzene	2.8	16.9	16.5
Toluene	6.9	24.4	22.6
Xylene	2.6	8.2	7.9
Conversion(%)	93.5	99.2	97.8
BTX yield(wt%)	12.4	49.5	47.0
BTX selectivity(%)	13.3	49.8	48.0

Si/Al = 351	HZSM-5	Impregnated with 4 wt% Ga	Gallosilicate* (Si/Ga = 50)
Yield(wt%)			
C <sub>1</sub>	2.5	0.9	4.1
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	10.1	2.2	13.7
C <sub>2</sub>	4.1	2.6	2.3
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	7.2	12.5	12.5
C <sub>3</sub>	2.8	10.0	6.5
C <sub>4</sub>	6.1	9.1	5.7
C <sub>5</sub>	0.5	0.5	1.0
Benzene	0	9.1	30.3
Toluene	0	14.4	14.6
Xylene	0	5.4	8.0
Conversion(%)	22.0	86.3	98.7
BTX yield(wt%)	0	28.9	52.9
BTX selectivity(%)	0	33.4	53.6

\*calcined at 750°C

상으로 gallosilicate를 750°C에서 소성함에 따라 구조격자의 Ga가 촉매의 외부표면으로 이동하였기 때문인 것으로 생각된다.

550°C에서 소성한 gallosilicate 촉매상에서는 Ga 함침에 의하여 전환율 및 방향족 화합물의 생성이 향상되었는데 Ga를 3 wt% 함침시킨 경우에 전환율 및 방향족 화합물의 생성정도는 750°C에서 소성한 gallosilicate와 유사하였다. 그러나 750°C에서 소성시킨 gallosilicate에 추가로 Ga를 함침시킨 경우에는 전환율, 방향족 화합물의 수율 및 선택도가 모두 감소하였다. Gallosilicate를 550°C에서 소성한 경우에는 일부의 Ga가 표면에 존재하더라도 그 양이 탈수소 반응을 충분히 일으키기에는 미약하므로 Ga를 함침시켰을 때 반응성 및 선택성이 증가하였으나 750°C에서 소성한 경우에는 구조격자내부로부터 이동된 Ga에 의해서 충분한 탈수소 반응능이 존재하게 되어 여기에 추가로 Ga를 함침시켜도 더 이상 탈수소 작용이 향상되지 않는 것으로 추정된다. Kanai와 Kawata[17, 18]는 gallosilicate 촉매상에서 탈수소 작용을 하는 Ga의 양이 부족한 경우에는 반응과정 중 산점에서 일어나는 반응보다 탈수소 과정이 율속단계가 되지만 충분한 양의 Ga가 존재하게 되면 반응의 율속단계는 산점에서의 반응이 율속단계가 된다고 보고하였다. TPD 분석결과에서 언급한 바와 같이 Ga를 함침시키게 되면 산점의 양이 감소하게 되며 따라서 750°C에서 소성한 gallosilicate에 추가로 Ga를 함침시킨 촉매상에서는 더 이상 탈수소 작용의 향상이 없고 산점은 감소하였기

때문에 반응성 및 선택성이 감소하는 것으로 판단된다.

550°C에서 소성한 gallosilicate에 추가로 Ga를 함침시킨 경우에 방향족 화합물 및 저급 탄화수소를 포함한 모든 탄화수소의 생성추이는 Ga 함침량이 증가함에 따라 점차 750°C에서 소성한 gallosilicate와 거의 같은 경향을 보여주었는데 이러한 결과는 gallosilicate를 750°C에서 소성한 경우에 구조격자 내부에 위치한 Ga가 촉매의 외부표면으로 이동한 증거를 나타내는 것으로 해석할 수 있다.

3-3-3. HZSM-5, Ga 함침촉매 및 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매의 반응성 비교

Table 4에는 여러 종류의 촉매 각각에 대하여 *n*-헥산의 전환율 및 방향족 화합물의 생성이 가장 높게 나타난 경우의 반응실험결과를 나타내었는데 Si/Al 비가 351인 HZSM-5나 Ga를 함침시킨 촉매를 제외하고는 100% 가까운 *n*-헥산의 전환율을 보였다. HZSM-5나 HZSM-5에 함침 또는 혼합에 의하여 Ga를 도입한 경우에는 반응성 및 선택성 면에서 Si/Al 비가 26인 촉매가 가장 유리하였는데 이는 비록 Ga에 의한 효과가 Si/Al 비가 높은 경우에 더욱 크게 나타난다 할지라도 *n*-헥산의 방향족화 반응에는 산점이 주도적인 역할을 하고 Ga는 조촉매 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. Si/Al 비가 26인 HZSM-5에 Ga를 도입한 경우에 각 탄화수소의 생성추이는 HZSM-5의 경우와 유사하였고 방향족 화합물 중에서는 톨루엔이 최대량 나타났으며 에탄 및 프로판과 같은 파라핀류의 탄화수소도 상당량 생성되었다. 반면에 Si/Al 비가 351인 경우에는 Ga를 함침시킨 촉매상에서 방향족 화합물 중 벤젠이 최대량을 차지하였으며 크래킹 반응에 의한 생성물 중에서도 에탄이나 프로판의 생성은 억제되었다. 특히 프로판의 경우에는 HZSM-5상에서도 낮게 나타났는데 이것은 크래킹 반응과정에 있어서 단분자과정이 Si/Al 비가 26인 촉매상에서보다 더 우세하기 때문이다.

Gallosilicate를 750°C에서 소성한 경우에도 벤젠이 생성물 중 가장 많은 양을 차지하였으며 크래킹 반응에 의한 생성물 중에서도 파라핀의 생성은 억제되었다. 이것은 Si/Al 비가 높은 Ga 함침촉매상에서와 같이 *n*-헥산의 크래킹 반응이 다분자 과정을 통하여 일어나고 생성된 프로필렌의 소모가 작아 방향족 화합물이 생성될 수 있는 조건만 갖추어지게 되면 프로필렌이 반응과정에 참여하기 때문에 벤젠의 생성이 높게 나타나는 것으로 추정된다.

각 촉매상에서의 *n*-헥산의 전환율 및 방향족 화합물의 생성정도를 고려할 때 Si/Al 비가 26인 HZSM-5에 Ga를 함침시키거나 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합시킨 경우와 gallosilicate를 750°C에서 소성한 경우가 가장 유리한데 전환율은 모두 거의 100%를, 방향족 화합물의 수율 및 선택도는 모두 50% 정도를 보였다. 그러나 크래킹 반응에 의한 생성물 중에서 방향족화 반응에 참여할 가능성이 더 높은 것은 올레핀이기 때문에 상대적으로 올레핀이 더 많은 양을 차지하고 있는 gallosilicate가 *n*-헥산의 방향족화 반응에 더 유리한 것으로 평가할 수 있다.

#### 4. 결 론

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매상에서도 Ga 함침촉매와 마찬가지로 크래킹

반응에 의한 저급 탄화수소 중에서 올레핀의 생성은 촉진되고 파라핀의 생성은 억제되었으며 방향족 화합물에 대한 선택도는 증가하였다. 그러나 그 정도는 Ga 함침촉매보다 낮았는데 TEM 및 TPD 분석결과와 연관시켜 볼 때 이것은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매상에서 HZSM-5의 산점과 Ga 작용점간의 집속상태가 Ga 함침촉매의 경우보다 떨어지기 때문인 것으로 판단된다.

Gallosilicate를 550°C에서 소성한 경우에 비하여 750°C에서 소성한 경우에 산점의 양, 촉매의 표면적 및 촉매의 결정도는 감소된 반면 방향족 화합물의 선택도는 증가하였다. 그런데 550°C에서 소성한 gallosilicate에 Ga를 함침시킨 경우에도 같은 효과가 나타나는 것으로 보아 방향족 화합물의 생성에 대한 활성점은 구조격자 외부에 존재하는 Ga인 것으로 이해된다.

#### 참고문헌

1. 이준원, 이현구: 화학공학, **33**(2), 204(1995).
2. Corma, A., Planelles, J., Shachez, J., Marin, J. and Thomas, F.: *J. Catal.*, **93**, 30(1985).
3. Mirodatos, C. and Barthomeuf, D.: *J. Catal.*, **114**, 121(1988).
4. Wielers, A. F. H., Vaarkamp, M. and Post, M. F. M.: *J. Catal.*, **127**, 51(1991).
5. Gnep, N. S. and Doyement, J. Y.: *Appl. Catal.*, **43**, 155(1988).
6. Kofke, T. J. G., Gorte, R. J. and Kokotailo, G. T.: *Appl. Catal.*, **54**, 177(1989).
7. Price, G. L.: *J. Catal.*, **130**, 611(1991).
8. van der Gaag, F. J., Jansen, J. C. and van Bekkum, H.: *Appl. Catal.*, **17**, 261(1985).
9. Szostak, R.: "Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, N.Y., 290(1989).
10. Kanai, J. and Kawata, N.: *Appl. Catal.*, **62**, 141(1990).
11. 이준원, 이정규, 이현구: 화학공학, **32**(2), 248(1994).
12. Dejaifve, P., Vadrine, J. C., Bolis, V. and Derouane, E. G.: *J. Catal.*, **63**, 331(1980).
13. Gnep, N. S., Doyement, J. Y., Seco, A. M., Ribeiro, F. R. and Guisnet, M.: *Appl. Catal.*, **35**, 93(1987).
14. Verdine, J. C., Dejaifve, P., Garboski, E. D. and Derouane, E. G.: "Catalysis by Zeolites", Imeliket, B., et al., eds., Elsevier, Amsterdam, **4**, 29(1980).
15. Gnep, N. S., Doyement, J. Y. and Guisnet, M.: *Mol. Catal.*, **45**, 281(1988).
16. 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).
17. Kanai, J. and Kawata, N.: *Appl. Catal.*, **55**, 115(1989).
18. Kanai, J. and Kawata, N.: *J. Catal.*, **141**, 284(1988).