

상압에서 합성된 ZSM-5의 물리 화학적 특성 및 프로펜의 전환반응

박진우[†] · 함현식 · 김조웅* · 하재목* · 정택서* · 박현영*

명지대학교 공과대학 화학공학과

*국립기술품질원 화학부

(1997년 8월 11일 접수, 1998년 2월 26일 채택)

Physico-Chemical Characteristics of the ZSM-5 Crystallized at Atmospheric Pressure and Conversion of Propene on the ZSM-5

Jin-Woo Park[†], Hyun-Sik Hahm, Jo-Woong Kim*, Jae-Mok Ha* and Hyun-Young Park*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji University

*Division of Chemistry, National Institute of Technology and Quality

(Received 11 August 1997; accepted 26 February 1998)

요 약

상압하에서 60시간 동안 합성시킨 ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}_2 \approx 70$)의 결정은 구조적으로 안정하였으며 결정전체의 Si/Al 의 몰비가 표면의 Si/Al 의 몰비보다 1.24배 정도 작아 표면보다는 결정내부에서 알루미늄의 농도가 높은 것을 알 수 있었다. 또한 비표면적은 상업적으로 이용되는 ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}_2 \approx 80$)보다 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이 더 큰 것으로 나타났다. DTA분석 결과 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 구조의 파괴가 일어나 열적 안정성이 우수한 것으로 나타났다. $400, 450$ 및 500°C 와 $\text{GHSV}=1,300 \text{ h}^{-1}$ 의 조건에서 각각 프로펜의 전환반응을 시킨 결과 방향족 화합물의 선택도는 온도의 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났으나, 방향족 생성물의 분포는 많은 차이를 보여 주었다. 500°C 에서 20.5시간 동안 촉매의 활성을 살펴 본 결과 프로펜의 전환율은 1.5%정도 줄어들었으나 방향족 화합물의 선택도는 42 wt%로 유지되었다.

Abstract—The ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}_2 \approx 70$) crystallized at atmospheric pressure for 60 h was stable in structure. Concentration of aluminium at the inner of crystalline was higher than that at the surface. Compared with commercial ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}_2 \approx 80$, PQ), the surface area of ZSM-5 synthesized in this study was larger by $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Based on the result of DTA, thermal stability of this ZSM-5 was so excellent that it was not destructed up to $1,100^\circ\text{C}$. Conversion of propene into aromatics was performed at $400, 450$, and 500°C with $\text{GHSV}=1,300 \text{ h}^{-1}$. As the result, selectivity of total aromatics was changed slightly at these temperatures, but distributions of produced aromatics were very different. Activity of this ZSM-5 was studied at 500°C for 20.5 h. The result showed that the selectivity of aromatics was maintained about 42 wt% consistently but the conversion of propene was decreased by about 1.5 %.

Key words: ZSM-5, Propene, Atmospheric Pressure, Aromatics, ^{27}Al -MAS NMR

1. 서 론

제올라이트인 ZSM-5는 메탄올로부터 가솔린으로 전환하는 MTG (methanol to gasoline)공정에 쓰이는 촉매로서 잘 알려져 있다[1]. 또한 중유의 분해 또는 수소첨가 분해반응이나 방향족 화합물의 알킬화와 탈알킬화와 같은 일부 석유화학 공업에서 상업적인 촉매로 쓰이고 있으며, 그 외 다른 석유공업 분야에서도 우수한 촉매로서 각광을 받고 있다[2]. 최근에는 대기오염물질 중 NO_x 나 휘발성유기화합물 제거에 효과적인 담체 및 촉매로서 그 우수성을 보여주고 있으며, 많은 연구들이 진행되고 있다[3-5]. ZSM-5는 Argauer과 Landolt

[6]에 의해서 처음으로 합성된 후 합성조건의 최적화 및 촉매로서의 반응특성에 관한 연구들이 많이 발표되어 왔다. 그러나 금속-실리케이트와 같은 이중동형체 합성과 ZSM-5합성에 관한 대부분의 연구는 오토크레이브(압력반응장치)를 사용하여 수행되어 왔다. 따라서 이들을 상용화 하기에는 반응기의 제작 및 설치에 따르는 비용이 높다는 단점이 있다. 반면 이를 보완하기 위해서 상압하에서 ZSM-5를 연구한 논문들이 발표되었다[7-9]. 그러나 이들 연구에 따르면 100% 결정화도를 얻기 위하여는 적어도 8일 이상이 소요되는 것으로 나타나 상대적으로 오토크레이브보다 뚜렷한 장점이 없다.

따라서 우리는 상압에서 보다 짧은 시간에 ZSM-5를 합성하기 위하여 합성 원료물질과 합성절차 및 합성물질의 조성몰비가 ZSM-5의 결정화에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 상압에서 ZSM-5를 합

[†]E-mail: jinu.park@cryogen.com

성할 때 영향을 주는 인자들은 합성원료, 합성절차, 반응온도, 반응시간에 따른 졸-겔 상태, 반응시 교반속도 및 합성물질의 조성몰비 등으로 나타났다. 이들 인자 중 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비에 따른 Na_2O , TPA_2O 및 H_2O 의 양론적인 상관 관계가 합성에 미치는 영향은 두드러지게 나타났다[10]. 기존의 합성방법에서는 ZSM-5의 결정화가 이들 양론비(예를 들어 $\text{TPA}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$)에 대하여 넓은 범위에서 일어나지만, 본 연구의 합성방법에서는 상대적으로 좁은 범위에서 결정화가 일어났다. 따라서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 50이상이고 합성에 미치는 여러 인자들을 고려할 때 적당한 합성물질의 조성몰비로 상압(<100°C)에서도 결정화도가 100%인 ZSM-5결정을 2-3일내에 합성할 수 있었다.

본 연구의 목적은 새로운 상압수열반응으로 합성된 ZSM-5의 물리화학적 고찰과 프로펜의 전환반응을 통하여 촉매로서의 특성을 살펴보고자 한다. 또한 비교를 위하여 상용화된 PQ사 제품인 ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}_2=80$)를 구입하여 사용하였다.

2. 실험

2-1. 촉매합성

본 연구에 사용된 ZSM-5는 상압수열방법으로 $100\text{SiO}_2\cdot 1.45\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10.35\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{TPA}_2\text{O}\cdot 2800\text{H}_2\text{O}$ 의 5성분계로부터 합성하였다. 합성에 필요한 원료물질은 실리카원으로 Ludox AS-40(Du Pont), 알루미늄원으로는 알루미늄산나트륨($\text{Al}_2\text{O}_3=37.5\%$, Junsei Chem. Co.), 알칼리원으로는 98% NaOH 펠렛(Junsei Chem. Co.), 유기템플레이트로는 TPABr(東京化成)과 1차 증류수를 사용하였다. 합성반응기는 합성시 증발되는 것을 막기 위하여 1 l 테프론 실린더형 용기에 용출기를 부착시켜 이용하였다. 합성은 100°C로 항온시킨 실리온 오일조에서 오버헤드로 약 350 rpm으로 교반하면서 60시간 동안 합성시켜 (Na, TPA)-ZSM-5의 겔정을 얻었다. 이들 겔정은 막필터로 거르면서 중성이 될 때까지 증류수로 씻어주었다. 걸린 겔정들을 110°C의 건조기에서 24시간 건조시킨 후 유기물질을 제거하기 위하여 550°C의 전기로에서 24시간 소성하여 Na-ZSM-5로 만들었다. 이들 Na-ZSM-5는 0.6N-HCl로 60°C에서 2시간씩 3회에 걸쳐 수소 양이온으로 이온교환시켜 H-ZSM-5로 만들어 다시 막필터로 거르면서 증류수로 세척하고 건조시킨 후 공기분위기하 400°C에서 4시간 재소성시켰다. 이렇게 얻은 분말을 물리적인 힘으로 덩어리를 만들어 부순후 60-80메쉬 입자로 만들어서 전환반응에 사용하였다.

2-2. 촉매분석

합성물질을 확인하기 위하여 $\text{CuK}\alpha$ 를 이용한 X-선 회절분석(Rigaku Model D/MaxIII) 및 solid state ^{27}Al -MAS NMR(Varian UNITY Plus-300)을 사용하였다. ^{27}Al NMR spectra(Spinning Frequency 3.5-4.5 KHz)는 78.19 MHz에서 측정하였다. 실온에서 zirconia rotor를 사용하였고 화학적 이동의 변화는 외부 표준 물질로 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 수용액에 존재하는 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 에 대하여 ppm으로 나타내었다. ^{27}Al NMR spectra는 relaxation delay를 1.00초 그리고 90° 단일펄스(duration 5 μs)로 여기시켜 측정하였다. 겔정의 알루미늄의 농도를 알아보기 위하여 XRF(Rigaku 3270)와 XPS(VG Scientific ESCALAB 220i)를 사용하였다. XPS 분석시 에너지원으로 200 W의 $\text{AlK}\alpha$ (1,486.6 eV) radiation을 이용하였으며, 표면의 원소분석을 위한 wide scan은 pass energy(E_p)를 100 eV로, 검출원소의 조성을 분석하기 위한 narrow scan은 E_p 를 20 eV로 하여 수행하였다. 측정된 XPS spectra로 VG data system에 내장된 eclipse program을 이용하여 표면의 Si/Al의 몰비를 계산하였다. 또한 겔정형태는 SEM(Personal SEM, RJ Lee Group)으로 표면적 및 산도는 BET(Monosorb MS-12)와 NH_3 -TPD(Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyzer)으로 측정하였고 촉매의 열적 안정성을 보기 위하여

TG-DTA(SETRAM TG-DTA92)로 분석하였다.

2-3. 촉매의 산도

촉매의 산도는 암모니아 가스를 미리 흡착시킨후 승온 탈착법으로 측정하였다. 60-80메쉬 크기의 H-ZSM-5 0.3 g을 충전시킨후 유속 40 ml/min의 공기분위기에서 750°C까지 10°C/min로 승온시키면서 전처리한후 100°C로 낮추어 이 온도에서 100% NH_3 가스를 100 Torr의 압력으로 하여 1시간 흡착시켰다. 그후 운반가스인 아르곤가스로 물리적으로 존재하는 잔여 암모니아 가스를 충분히 배기한 후 800°C까지 10°C/min 속도로 승온하면서 탈착되는 가스를 TCD로 검출하였다.

2-4. 전환반응

프로펜의 전환반응은 내경 10 mm인 파이렉스관을 이용한 고정층 반응기에 60-80메쉬의 촉매 1 g(1.8 ml)을 채우고 대기압하에서 반응물을 상부흐름 형태로 진행하였으며 열원으로는 전기로를 이용하였다. 먼저 충전된 촉매는 30 ml/min 속도의 공기분위기로 550°C에서 2시간 동안 유지시켜 촉매내 물과 불순물의 제거 및 안정화시켰고 그 후 반응시킬 온도로 맞추어서 실험하였다. 반응물로는 희석하지 않은 프로펜을 GHSV를 1,300 h⁻¹로 하여 400, 450 및 500°C에서 반응시켰고 생성물은 GC(Chromapak CP 9001)와 온라인으로 연결하여 분석하였다. 생성물의 응축을 막기 위하여 온라인은 열선으로 감아 230°C로 유지시켰다. C_2 이상을 분석하기 위하여 PONA(Chromapak) 모세관 칼럼을 이용한 FID를 사용하였고, C_1 - C_3 탄화수소를 분석하기 위하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 코팅된 fused silica모세관 칼럼(Chromapak)을 이용한 TCD를 사용하여 1분의 시간 차이로 자동주입기로 시료를 채취하여 분석하였다. 시료 채취 주기는 4시간 간격으로 하였다. 생성물의 성분을 확인하기 위하여 상온에서 액체 생성물을 채집하여 PONA모세관 칼럼이 장착된 C-R4A Chromatopac(Shimadzu)으로 분석하였고 C_2 이하의 가스는 Scott Calibration Mixture Gas(Chromapak)를 사용하여 본 연구에서 이용된 GC로 확인하였다.

3 결과 및 고찰

3-1. 합성물질의 특성고찰

상압하에서 수열반응으로 합성된 물질(이하 H-19)과 상용화된 ZSM

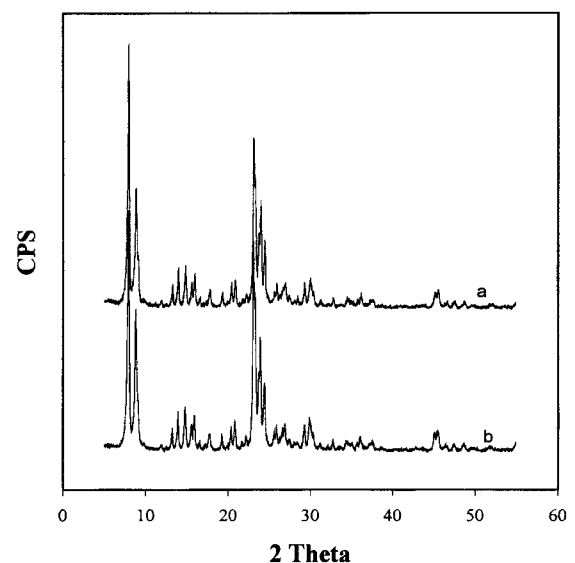


Fig. 1. XRD patterns of the calcined ZSM-5.
(a) H-19, (b) PQ80

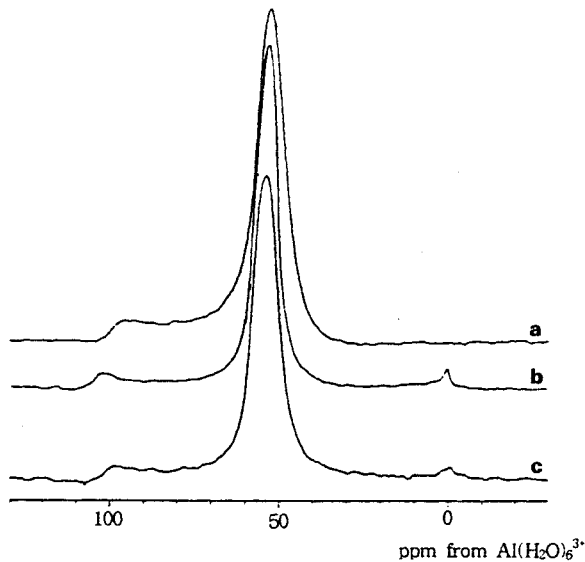


Fig. 2. Solid state ^{27}Al -MAS NMR spectra of ZSM-5 at 78.19 MHz.
(a) uncalcined H-19, (b) calcined and ion exchanged H-19, (c) PQ80(number of transients:1600; relax delay:1.000 sec; pulse degrees:90.0; line broadening:100.0 Hz)

-5(이하 PQ80)의 결정확인 및 비교를 하기 위하여 X선 회절분석을 한 결과 Fig. 1과 같이 전형적인 ZSM-5의 피크를 보여주고 있으며 ZSM-5 이외의 다른 상은 보이지 않았다. 또한 Solid ^{27}Al -MAS NMR로 측정된 결과 Fig. 2에서 알 수 있듯이 TPA-Al로 이루어진 정사면체가 화학 이동하는 52 ppm 부근[11]에서 봉우리가 나타났으며 팔면체 산화알루미늄의 화학이동이 일어나는 0 ppm에서는 흔적을 찾아볼 수 없으므로 알루미늄은 모두 격자내 존재함을 알 수 있었다. 또한 유기물질이 제거된 후 낮은 쪽으로 3 ppm 정도 화학이동이 일어남을 알 수 있고 0 ppm에서도 약한 봉우리가 나타나 이온 교환시 격자내 알루미늄이 이탈하여 재소성시 팔면체 구조를 갖는 알루미늄이 존재함을 알 수 있었다. Table 1은 H-19와 PQ80의 실리콘과 알루미늄의 몰비 및 표면적의 측정결과를 나타낸 것이다.

Table 1에서 알 수 있듯이 XPS로 측정된 표면의 Si/Al의 몰비와 XRF로 결정 전체의 Si/Al의 몰비를 분석한 결과 H-19인 경우 표면에서의 몰비는 결정 전체 몰비보다 크다. 다시 말해서 결정 표면에서의 알루미늄의 농도는 결정 전체의 알루미늄 농도보다 1.24배 작다. 반면 PQ80인 경우 표면의 알루미늄 농도와 전체 알루미늄의 농도가 거의 같음을 알 수 있다. 알루미늄의 농도분포에 관한 연구 보고[12]에 따르면 Si원 및 결정생성 메커니즘에 따라 대체로 4가지 경우로 분류되고 이를 간략하게 서술하면 다음과 같다. (1) Si원으로 polymeric silica가 사용되고 액상 핵생성 과정이 지배적이며 결정크기가 상대적으로 큰 경우에 알루미늄의 농도는 결정 표면에서 중심으로 갈수록 줄어든다. (2) 액상 핵생성 과정 초기에 Al의 도입은 배제된 반면 Si의 함량이 높은 물질이 핵생성 과정에 참여한 결과 용액내의 Si이 점차 고갈되면서 Al이 다수 포함된 상이 Si의 함량이

높은 결정의 표면에서 적층으로 성장한 경우에 알루미늄의 농도는 결정 표면에서 중심으로 갈수록 줄어들다가 중심부에서 일정한 분포를 보인다. (3) 고상 핵생성 과정초기에 Al의 함량이 높은 무정형 물질이 흡수된 경우에 알루미늄의 농도는 결정 표면에서 중심으로 갈수록 높아진다. (4) 고상 핵생성 과정이 지배적인 경우와 Si원으로 monomeric silica가 사용되고/되거나 겔내에 상대적으로 Si/Al의 비가 높은 경우에 알루미늄의 농도는 결정 전체에서 균일하다. 이들과 비교하여 살펴본 본 연구에서의 ZSM-5의 합성은 합성방법상 고상 핵생성 반응이고 합성초기에 Al의 함량이 높은 무정형 물질이 흡수될 수 있으며 겔내에 상대적으로 Si/Al의 비가 높은 경우이다. 따라서 이러한 것과 측정된 알루미늄의 농도 분포는 (3)과 (4)의 경우가 혼합된 것으로 생각된다.

또한 BET 표면적은 H-19가 PQ80보다 약 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 정도 큰 것으로 나타났다. 이는 결정이 상압 및 상대적으로 낮은 온도에서 형성됨에 따라 채널이 잘 발달된 것으로 생각되며, 앞으로 좀 더 연구해야 할 부분이다.

Fig. 3은 합성된 ZSM-5의 형태를 알아보기 위하여 SEM으로 관찰

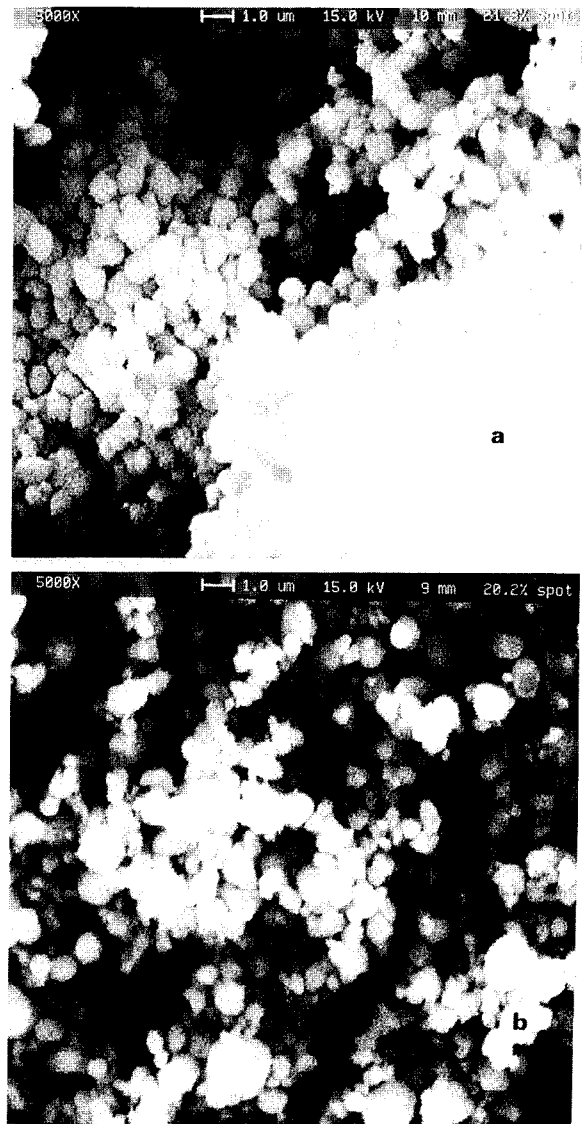


Fig. 3. SEM of the ZSM-5.
(a) H-19, (b) PQ80

Table 1. Surface area and Si/Al mole ratio of the samples

Sample	BET area(m^2/g)	$^{27}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ at surface (mole ratio)	$^{27}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ of crystalline (mole ratio)
H-19	355.1	44.5	35.8
PQ80	303.7	38.7	39.5

a: analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS).

b: analyzed by X-ray Fluorescence(XRF).

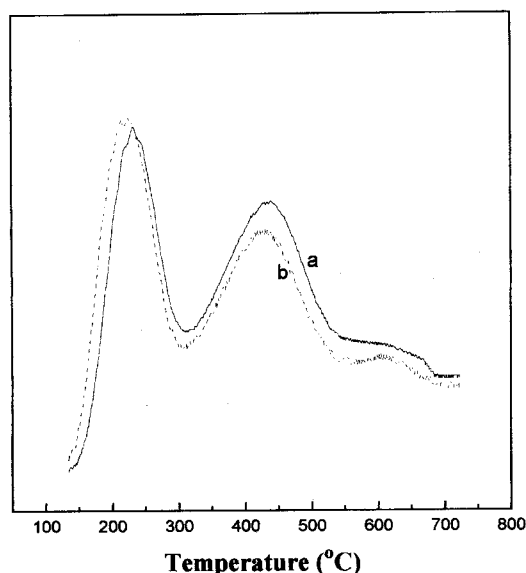


Fig. 4. NH_3 -TPD profiles of the HZSM-5.
(a) H-19, (b) PQ80

한 것으로 결정의 형태는 작은 구형 입자들이 서로 결합한 2차적인 구형 형태를 보여주고 있으며 평균결정의 크기는 $1.1\mu\text{m}$ 정도이다. 이것은 PQ80과 비교할 때 모양은 비슷하였으나 크기는 평균 $0.3\mu\text{m}$ 가 큰 것으로 나타났다.

합성된 결정내의 유기물의 열 분해성을 살펴 보기 위하여 TG 분석 결과 $390\text{--}510^\circ\text{C}$ 에서 유기물의 분해로 9 wt%의 무게 감량이 일어났고, DTA 분석 결과 $1,100^\circ\text{C}$ 부근에서 무게 감량없이 발열 현상이 일어나 이 온도에서 결정 구조가 파괴됨을 알 수 있었다.

3-2. 산도

알켄탄화수소를 방향족 탄화수소 및 가솔린계로 전환하는 산촉매 반응에서 주로 반응에 관여하는 산점은 강산점으로 알려져 있다[13-14]. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 모든 시료들은 두 개의 강한 봉우리를 보여주고 있다. 즉 약산점에 해당하는 낮은 온도와 강산점에 해당하는 높은 온도에서 나타나고 있으며 초강산점에 해당하는 제3의 봉우리가 600°C 를 전후해서 약하게 나타나고 있다. 탈착되는 암모니아 가스의 양 및 산점의 세기는 Table 1에 실린 알루미늄의 분포와 양에 따라 차이가 있다. H-19의 경우 약산점에 해당하는 봉우리가 PQ80보다 높은 온도쪽으로 이동하였는데 이는 표면의 알루미늄 농도가 상대적으로 작아 정전기장이 강하여 산점의 세기가 증가한데에 기인한 것으로 생각되며, 상대적으로 많은 알루미늄을 가진 결과로 강산점에서도 산점의 양 및 세기가 증가한 것으로 나타났다.

3-3. 프로필렌 전환 반응 특성

3-3-1. 온도의 영향

ZSM-5 촉매를 이용한 알칸으로부터 방향족 화합물로 전환시 대응되는 알켄을 중간체로 하여 소중합, 고리화, 탈수소반응, 방향족화, 탈알킬화와 알킬화 및 불균일 반응이 일어나는 것으로 알려져 왔다. 따라서 중간체이며 반응성이 뛰어난 프로펜을 반응물로 하여 촉매적 반응특성을 살펴보았다.

Table 2는 온도에 따른 H-19 및 PQ80 촉매상에서 프로펜의 전환 반응을 살펴본 것이다. Table 2에서 알 수 있듯이 400°C 에서 100%의 전환율을 보여주고 있으며 반응온도가 증가되면 전환율은 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 생성물의 분포에서도 많은 차이를 보여준다. 온도가 증가하면서 C_4 이하의 탄화수소는 증가하는 반면 C_5 이상 탄화수소와 이중고리 탄화수소(주로 나프탈렌계와 인단계열)의 현저한 감소를 볼 수 있으며, 방향족 화합물 중에서도 상대적으로 탄소수가 적은 BTX가 많이 생성됨을 알 수 있다. 또한 방향족 화합

Table 2. Distribution of hydrocarbons produced on H-19 and PQ80 for the conversion of propene at various temperatures. GHSV= $1,300\text{ h}^{-1}$

Catalyst Temperature($^\circ\text{C}$)	H-19			PQ80		
	400	450	500	400	450	500
Conversion(%)	100	99.02	97.46	100	99.37	99.07
Product distribution(wt%)						
Methane	0.29	0.69	2.07	6.05	5.08	2.69
Ethane	0.64	1.72	4.06	0.06	1.51	5.4
Ethene	0.07	0.27	1.04	0.41	0.12	0.58
Propane	17.32	25.59	30.46	13.86	18.83	30.24
Propene	—	0.48	1.74	—	0.21	0.49
Butane	16.64	17.09	14.8	15.92	14.48	9.93
(iso/normal)	(1.45)	(1.4)	(1.14)	(1.55)	(1.28)	(1.05)
C_5 , aliphatics	5.34	4.29	1.8	8.38	3.35	1.36
Bicyclic hydrocarbon	22.51	6.22	2.46	20.95	18.96	7.34
Aliphatics	62.81	56.35	57.68	59.63	58.04	58.03
Benzene	2.6	4.01	5.84	1.61	4.04	6.39
Toluene	10.45	13.94	16.88	8.54	13.9	16.95
Ethylbenzene	1.38	1.44	1.25	1.95	1.52	1.37
Xylene	10.74	13.64	13.82	10.83	12.79	13.18
Ethyltoluene	3.56	3.22	1.78	5.75	3.2	1.73
Trimethylbenzene	2.86	3.55	2.72	3.29	2.96	2.35
C_{10+} aromatics	5.6	3.85	—	8.4	3.55	—
Aromatic	37.19	43.65	42.29	40.37	41.96	41.97
Total	100	100	100	100	100	100
BTX/aromatics(%)	63.97	72.37	86.4	49.51	73.23	87.01

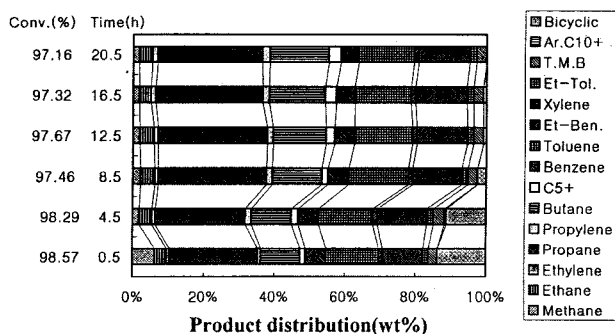


Fig. 5. Stability of propene conversion on H-19.
Temperature=500 °C. GHSV=1,300 h⁻¹.

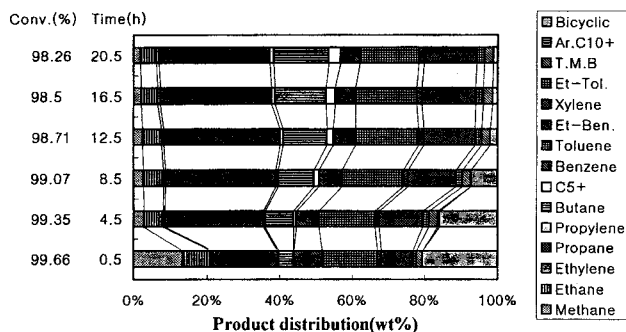


Fig. 6. Stability of propene conversion on PQ-80.
Temperature=500 °C. GHSV=1,300 h⁻¹.

물 중 에틸톨루엔은 낮은 온도에서 트리메틸톨루엔 보다 많이 생성되나 온도가 증가함에 따라 반대현상이 나타난다. 따라서 이러한 생성물의 분포로 살펴볼 때 반응온도가 500 °C에서는 고리화합물의 탈수소 반응으로 인한 방향족 화합물의 증가와 크래킹 반응 및 수소화 반응 그리고 탈알킬화 반응의 활성이 큰 반면, 400 °C에서는 방향족 생성물의 전이반응(알킬화 및 이성화 등)이 잘 일어나고, 전체 반응 온도 범위에서는 소중합 및 고리화 반응이 모두 잘 일어나는 것으로 생각된다. 또한 두 촉매상에서 생성물의 분포를 비교하였을 때 차이를 보여주고 있다. H-19인 경우 400 °C에서 방향족 생성물 중 벤젠과 톨루엔의 선택도가 PQ80에서 보다 13%가 높은 반면 전체 방향족 화합물의 선택도는 3 wt%가 낮고 C₂-C₄의 포화 탄화수소가 상대적으로 많이 생성됨을 알 수 있다. 이런 현상은 H-19에서 반응 온도 조건에 해당하는 산점이 상대적으로 많아(Fig. 4) 수소전이 반응과 탈알킬화 반응이 잘 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 반응 온도 500 °C에서는 두 촉매에서 생성된 생성물의 분포는 비슷하다. 그러나 H-19에서 2중 고리 지방족 탄화수소의 생성량이 PQ80에서 보다 적은 것으로 나타났다. 이는 상대적으로 산세기가 강하고 산점이 많은 H-19에서(Fig. 4) 크래킹 반응이 상대적으로 잘 일어난 현상으로 생각된다. 또한 이 온도에서 생성된 방향족 화합물 중 벤젠과 톨루엔의 선택도는 H-19에서 낮은 반면 그 이외의 방향족 생성물의 선택도는 높다. 이런 현상은 촉매 내부에서 생성된 방향족 화합물이 세공내를 확산하는 동안 알킬화, 탈알킬화 및 이성화 등의 여러 반응이 일어날 때 결정의 가장자리 보다 내부에서 알루미늄의 농도가 높은 H-19인 경우(Table 1) 탈알킬화 반응이 상대적으로 적게 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

3-3-2. 시간에 따른 촉매의 활성

Fig. 5와 6은 반응 온도 500 °C에서 H-19와 PQ80촉매를 이용한 프로펜의 전환반응시 시간에 따른 생성물의 분포를 나타낸 것이다. 그

림에서 볼 수 있듯이 두 촉매 모두 프로펜의 전환율이 20.5시간 경과 후 1.5% 줄어들었으며 방향족 화합물의 선택도는 반응 초기 37 wt%를 제외하고 4.5시간 이후 약 42 wt%를 보여주고 있다.

또한 반응 초기 두 촉매에서 생성물의 분포는 지방족 탄화수소에서 많은 차이를 보여주고 있다. PQ80에서는 메탄과 에탄 및 이종고리 화합물이 상대적으로 많은 반면 프로판과 부탄 및 C₅의 생성물은 작다. 이는 표면의 알루미늄이 상대적으로 많아 반응 초기 촉매의 가장자리에서 소중합 및 고리화반응이 활발하게 일어난 것으로 생각된다. 또한 반응 시간이 경과함에 따라 두 촉매 모두 이종고리 화합물(주로 나프탈렌계와 인단계)이 줄어들고 C₃ 이상 알칸 탄화수소가 증가하며 전환율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 반응 시간이 경과함에 따라 이들 이종고리 화합물은 더 큰 분자인 펜안트라센과 안트라센과 같은 삼중고리 방향족 화합물로 전환되어 침적이 일어나 강산점의 활성을 저하시키고[15], 이 결과 이종고리화합물의 생성속도와 탈수소 반응으로 인한 방향족 화합물로의 전환속도 및 크래킹속도가 비슷하게 나타나는 것으로 생각된다.

일반적으로 산촉매반응에서 산점의 세기 및 산량이 높은 촉매일수록 전환율이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 이와는 다소 다른 현상이 일어났다. H-19인 경우 상대적으로 산점의 세기가 강하고 산량이 많은데도 불구하고 반응 온도 500 °C에서 전환율은 PQ80에서 보다 낮다. 이는 이 반응 온도에서 생성된 이종고리 화합물은 적고 C₅ 이하 탄화수소들이 많은 것으로 보아 이들 화합물의 크래킹으로 인한 생성물 중 반응물과 동일한 프로필렌도 생성되는 것으로 생각되고 따라서 전체반응으로 볼 때 전환율이 낮아진 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 상압하에서도 짧은 합성시간에 구조적으로 안정한 ZSM-5를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 합성된 ZSM-5의 알루미늄의 분포는 결정전체 농도보다 표면의 농도가 1.24배 정도 낮은 것으로 나타났으며, BET표면적은 상용화된 ZSM-5(Si/Al₂≈80, PQ) 보다 50 m²/g가 큰 것으로 나타났다. 또한 1,100 °C에서 구조가 파괴됨에 따라 열적 안정성도 우수한 것으로 나타났다. 프로펜의 전환반응 결과 산촉매로서도 안정하였으며 향후 높은 비표면적과 알루미늄의 분포 특성을 응용한 촉매연구가 필요하다.

참고문헌

- Meisel, S. L., McCullough, J. P., Lechthaler, C. H. and Weisz, P. B.: *CHEMTECH*, **6**, 86(1976).
- Bhatia, S.: "Zeolite Catalysis: Principles and Applications", CRC Press, Inc.(1990).
- Petunchi, J. O. and Keith Hall, W.: *Appl. Catal. B: Environmental*, **2**, L17(1993).
- Kalantar Neyestanaki, A., Kumar, N. and Lindfors, L. E.: *Appl. Catal. B: Environmental*, **7**, 95(1995).
- Greene, H. L., Prakash, D. S. and Athota, K. V.: *Appl. Catal. B: Environmental*, **7**, 213(1996).
- Argauer, G. and Landolt, R.: U. S. Patent, 3, 702, 886(1972).
- Suzuki, K., Kiyozumi, Y., Matsuzaki, K. and Shin, S.: *Appl. Catal.*, **58**, 114(1979).
- Kiyozumi, Y., Suzuki, K., Shin, S., Okado, N. and Noguchi, K.: U. S. Patent, 4, 579, 994(1986).
- Shin, S., Shul, Y. G., Ihm, S. G. and Koo, K. K.: *Korean J. Chem.*

- Eng.*, **13**(2), 144(1996).
10. Kim, H. J., Lee, M. C., Kim, C. W. and Ha, J. M.: *J. of the Korean Industrial & Engineering Chemistry*, **8**(2), 320(1997).
 11. Engelhardt, G. and Miche, D.: "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", John Wiley & Sons Ltd.(1987).
 12. Debras, G., Gourgue, A., Nagy, J. B. and De Clippelcir, G.: *Zeolites*, **5**, 369(1985).
 13. Wang, D.-Z., Lu, X.-D., Dou, X.-Y., Li, W.-B. and Yang, C.-H.: *Appl. Catal.*, **59**, 75(1990).
 14. Inui, T., Kim, J.-B. and Takeuchi, T.: *Appl. Catal. A*, **106**, 83 (1993).
 15. Anderson, J. R., Chang, Y.-F. and Western, R. J.: *J. Catal.*, **118**, 466(1989).