

## SAPO-34 분자체 촉매에서 올레핀 전환반응

고태석 · 서 곤

전남대학교 공과대학 공업화학과  
(1990년 9월 12일 접수, 1991년 4월 29일 채택)

### Conversion of Olefins over SAPO-34 Molecular Sieve Catalyst

Tae-Seog Ko and Gon Seo

Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea  
(Received 12 September 1990; accepted 29 April 1991)

#### 요 약

SAPO-34 분자체 촉매에서 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐 등 올레핀의 전환반응을 조사하였다. 반응온도가 낮고 탄소수가 적은 올레핀의 전환반응에서 활성저하가 심하였다. 생성물 분포로부터 올레핀 전환반응의 경로를 고찰하였다. 활성저하된 상태에서 탄소수가 적은 올레핀은 주로 중합단계를 거쳐 분해된다고 생각되나, 탄소수가 많은 올레핀은 그대로 분해된다고 보아도 생성물 분포를 설명할 수 있었다.

**Abstract**—Olefin(1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene) conversions over SAPO-34 molecular sieve catalyst were studied. Deactivation was fast for the conversion of lower olefin at low temperature. Reaction path of olefin conversion was discussed from the product distribution. Olefin conversion was mainly proceeded through oligomerization and cracking for lower olefins over deactivated catalyst, while the product distribution of higher olefins could be explained by cracking without oligomerization.

#### 1. 서 론

HZSM-5 제올라이트를 이용하여 메탄올을 다양한 탄화수소로 전환시키는 공정은 올레핀이나 방향족 화합물 등 석유화학 공업의 원료를 생산하는 선택적인 공정으로 발전되고 있다[1]. 메탄올 전환반응의 생성물 분포는 반응온도와 압력, 접촉시간 등 반응조건 뿐 아니라, 촉매의 산성도와 세공구조에 따라서도 크게 달라진다[2, 3]. 저급 올레핀의 선택성이 높아지려면, 메탄올(또는 디메틸에테르)로부터 올레핀은 생성되지만 이들의 추가반응은 가능한 한 억제되고 더욱이 세공구조의 제한으로 방향족 화합물이 생성되지 않는 편이 바람직하다.

SAPO-34 분자체는 세공입구 크기가 작아 메탄올 전

환반응에서 방향족 화합물이 생성되지 않으므로 올레핀 선택성이 높으나, 올레핀 중합에 의한 탄화수소의 침적으로 활성저하가 심하다[4]. 메탄올과 물을 함께 공급하여 활성저하를 완화시키는 방법도 있으나[5], 본질적인 활성저하의 억제 방안을 모색하기 위해서는 올레핀의 반응경로를 조사할 필요가 있다.

산촉매에서 올레핀은 다양한 탄화수소로 전환된다. 올레핀이 흡착되어 카르보니움 이온을 만들고, 이로부터 이성화, 중합, 분해반응이 진행된다고 생각되지만[6], 실제 진행되는 과정을 조사하기 어렵다. 생성된 올레핀의 반응도 가능하므로 동시에 진행되는 반응이 많아서 속도론적 고찰보다 생성물 분포로부터 가능한 반응경로를 유추하는 것이 보편적이다. HZSM-5 제올라이트에서 펜텐은 모두 데켄으로 중합된 후 분해되고, 헥센은

20% 정도만 중합된 후 분해되고, 헵텐부터는 직접 분해되는 것으로 추정되고 있다[7]. 이러한 반응경로 유추도 생성물 분포를 복잡한 방법으로 해석한 것으로, 가능성 제시에 그치고 있다.

그러나 활성저하된 SAPO-34 분자체 촉매에서는 활성점 수가 매우 적어지므로, 생성물 분포가 간단해져서 올레핀 전환반응의 생성물 확인과 반응경로의 파악이 비교적 용이하다. 활성저하로 활성점 수가 달라지기 때문에 활성저하된 상태에서 고찰한 반응경로가 활성저하 전과 다를 수는 있으나 올레핀의 전환과정을 고찰하는데는 유용하다고 본다. HY나 HZSM-5 제올라이트에서는 올레핀의 중합, 크래킹, 이성화, 탈수소고리화 등 여러 반응이 동시에 진행되어 생성물 분포가 매우 복잡한데[8] 비하면, 활성저하된 SAPO-34 분자체 촉매에서 생성물 분포가 아주 단순하다는 점에서 반응경로의 고찰을 시도할 수 있다.

이 연구는 SAPO-34 분자체 촉매에서 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐의 전환반응을 고찰한 것이다. 활성저하 과정에서 조사된 생성물 분포로부터 가능한 반응경로를 제시하고, 올레핀의 탄소수 차이를 반응경로와 활성저하 현상과 관련지어 고찰하였다.

## 2. 실험

전의 논문[4]에 설명되어 있는 방법으로 SAPO-34 분자체를 합성하여 촉매로 사용하였다. 불순물로 소량 들어있을 수 있는 양이온을 제거하기 위하여, 질산암모늄 용액으로 80°C에서 3일간 이온교환시킨 후 여과 세척하였으며 건조 후 550°C에서 다시 소성하였다. 습식 방법으로 결정된 SAPO-34 분자체의 조성은  $(\text{Si}_{0.05}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.47})\text{O}_2$ 이었다. SAPO-34 분자체의 X-선 회절패턴은 X-선 회절분석기(Rigaku Geigerflex 2028)로  $\text{CuK}\alpha$ , 35 kV, 15 mA 조건에서 얻었으며 문헌[8]에 보고된 결과와 잘 일치되었다. 주사전자현미경(Jeol JSM-35C)으로 조사한 결정 모양은 모서리가 드문 드문 빠진 형태로서 Inui 등[9]이 보고한 모양과 같았다. HZSM-5 촉매도 앞서 발표된 논문[4]에 언급된  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비가 88인 것을 사용하였다.

올레핀 전환반응은 상압 흐름반응기로 400-500°C에서 조사하였다. 촉매 0.20 g을 외경이 1/4" 스테인레스 강 반응기에 넣고 아르곤기류 중에서 550°C로 3시간 활성화시켰다. 1-펜텐 등 올레핀은 미량 액체펌프(Sage 341 A)를 이용하여  $0.1 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ 로 기화기에 주입하여 아르곤과 혼합되도록 하였다. 1-펜텐은 증기압이 크기 때문에 주사기 앞 부분에 0°C의 냉각수를 흘려 주었다. 생성물은 6-port 시료채취밸브를 이용하여 열전도도 감

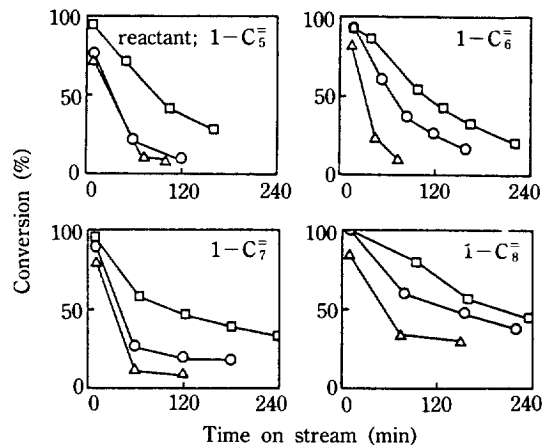


Fig. 1. Conversion changes of olefins over SAPO-34 catalyst at various temperatures.

$\Delta$ : 400°C,  $\circ$ : 450°C,  $\square$ : 500°C.

WHSV  $1-\text{C}_5$ :  $0.320 \text{ h}^{-1}$ ,  $1-\text{C}_6$ :  $0.336 \text{ h}^{-1}$

$1-\text{C}_7$ :  $0.349 \text{ h}^{-1}$ ,  $1-\text{C}_8$ :  $0.357 \text{ h}^{-1}$

출기가 부착된 기체 크로마토그래프(Varian Aerograph 1420)에 직접 보내어 분석하였다. Porapak Q와 Carbowax 20 M 컬럼을 직렬 연결한 분리컬럼으로 70°C에서 3분 유지후 200°C까지  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 승온시키면서 생성물을 분석하였다. 전환반응 중에 이성화반응도 진행되어 여러 이성체가 생성되지만, 이성체에 관계없이 탄소수를 기준으로 부텐, 펜텐 등으로 중합하여 나타내었다. 예를 들면 논문 중에 1-부텐은 반응물을, 부텐은 생성물로서 이성체의 혼합물을 나타낸다. 전환율은 공급된 올레핀의 탄소수에 대한 반응물을 제외한 생성물의 총 탄소수 비에 100을 곱한 퍼센트값으로 정의하였다. 선택도는 생성물의 전체 몰 수에 대한 각 생성물의 몰 퍼센트로 정의하였다.

## 3. 결과 및 고찰

1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐 등 올레핀은 SAPO-34 촉매에서 반응조건에 따라 여러 종류의 탄화수소로 전환된다. 1-옥텐은 550°C부터는 촉매가 없어도 분해반응이 진행된다. 또 350°C에서는 활성저하가 너무 심하여 올레핀 전환반응의 생성물 분포를 400, 450, 500°C에서 조사하였다. 물을 공급하지 않고 SAPO-34 촉매에서 올레핀을 반응시키면 활성이 대단히 빨리 저하되면서 생성물 분포가 달라진다. Fig. 1에는 반응시간에 따른 전환율의 변화를 나타내었다. 어느 올레핀에서나 반응시간이 경과하면 전환율이 감소되나, 전환율의 감소는 반응온도가 낮을수록 올레핀의 탄소수가 적을수록 심

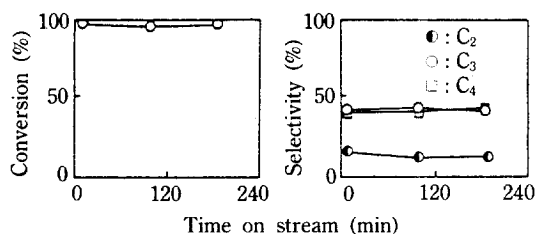


Fig. 2. Conversion and selectivity changes in 1-pentene conversion over HZSM-5 catalyst at 450°C.

WHSV 0.320 h<sup>-1</sup>.

하였다.

SAPO-34 촉매에서 진행되는 메탄올 전환반응의 촉매활성은 세공내에 탄화수소나 탄소가 채워지므로 저하된다[4]. 반응도중 생성된 긴 탄화수소가 탈착되지 못하거나 세공밖으로 빠져나오지 못하고 침적되므로 활성이 저하된다. 올레핀 전환반응에서 반응온도가 높을 때 활성저하가 느린 이유는 반응온도가 높아지면 올레핀의 분해반응이 빨라져 탄화수소 침적을 일으키는 긴 탄화수소의 생성이 억제되는데 기인한다고 본다. 탄소수가 많은 반응물에 비해 탄소수가 적은 반응물에서 활성저하가 더 심한데, 이는 반응의 진행경로와 관계 있다고 생각되며 뒤에 다시 고찰한다.

1-펜텐 전환반응의 활성저하는 SAPO-34 촉매에서는 대단히 심하지만, HZSM-5 촉매에서는 뚜렷하게 나타나지 않는다. Fig. 2에는 450°C에서 조사한 HZSM-5 촉매에서 1-펜텐 전환반응의 반응시간에 대한 전환율과 생성물 선택도를 보였다. 활성저하가 뚜렷하지 않으며, 생성물 선택도도 반응시간과 무관하게 일정하다. Fig. 1에 보인 SAPO-34 촉매에서의 결과와 크게 다르다. SAPO-34 촉매에서 1-펜텐의 전환율은 10분 경과했을 때 75%이었으나, 60분 후에는 20% 정도로 크게 낮아졌다. 이에 비해 HZSM-5 촉매에서는 240분이 경과하여도 전환율이 달라지지 않았다. 이러한 차이는 HZSM-5 촉매와 SAPO-34 촉매의 세공구조 차이에 의한 것으로 생각된다. HZSM-5 촉매의 세공은 구부러진 모양이어서 탄소수가 12 이상인 선형 탄화수소가 생성되기 어렵다. 이에 비해 chabazite 구조인 SAPO-34 촉매의 세공에서는[10], 세공이 작아 방향족 탄화수소가 생성되지 않고 입구가 작아 가지달린 탄화수소의 확산은 억제되지만, 긴 선형 탄화수소는 생성될 수 있다. SAPO-34 촉매에서 HZSM-5 촉매에 비해 활성저하가 심한 이유는, 세공구조가 선형이어서 긴 탄화수소가 생성되나 세공입구가 작아 확산이 느리므로 이들이 세공내에 침적되기 용이한데 기인한다고 생각된다.

Fig. 3에는 SAPO-34 촉매에서 반응시간에 따른 1-펜

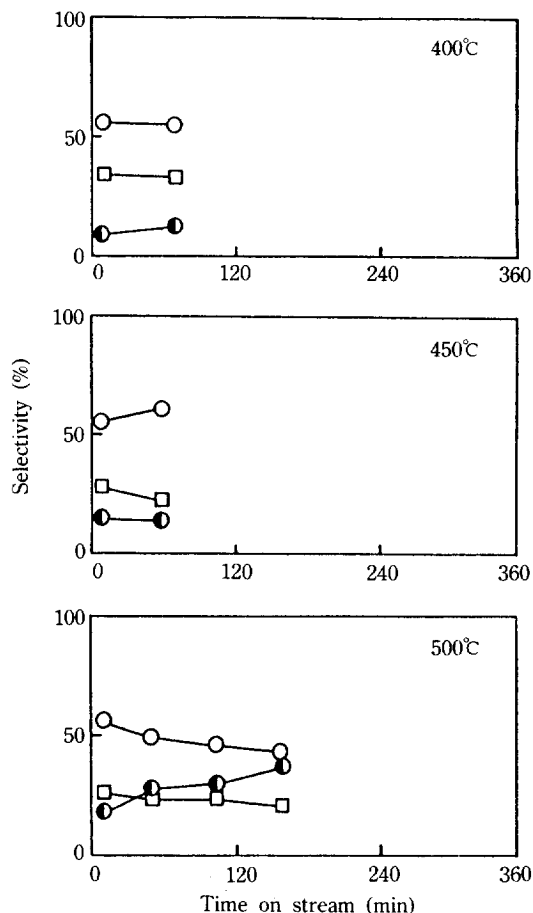


Fig. 3. Selectivity changes in 1-pentene conversion over SAPO-34 catalyst at various temperatures.

● : C<sub>2</sub>, ○ : C<sub>3</sub>, □ : C<sub>4</sub>.  
WHSV 0.320 h<sup>-1</sup>.

텐의 선택도 변화를 나타내었다. 400°C에서는 활성저하가 너무 심해 반응시간에 따라 생성물의 선택도 경향을 비교하기 어려웠다. 450°C에서는 프로필렌의 선택도가 반응시간이 길어질수록 높아지며, 부텐 선택도는 낮아진다. 500°C에서는 에틸렌 선택도가 낮은 온도에 비해 높았으며, 반응시간이 경과할수록 프로필렌과 부텐 선택도는 낮아지고 에틸렌 선택도는 커졌다.

1-펜텐이 그대로 분해되어 메탄과 부텐이 생성된다고 생각할 수도 있다. 그러나 500°C 반응에서도 메탄이 검출되지 않으면서 부텐이 생성되므로, 1-펜텐이 그대로 끊어져 부텐이 생성되었다고 보기는 어렵다. 활성이 높은 반응초기에 부텐 선택도가 크고 활성이 저하되면서 부텐 선택도가 줄어들기 때문에, 1-펜텐이 그대로 메탄과 부텐으로 분해될 가능성은 낮다.

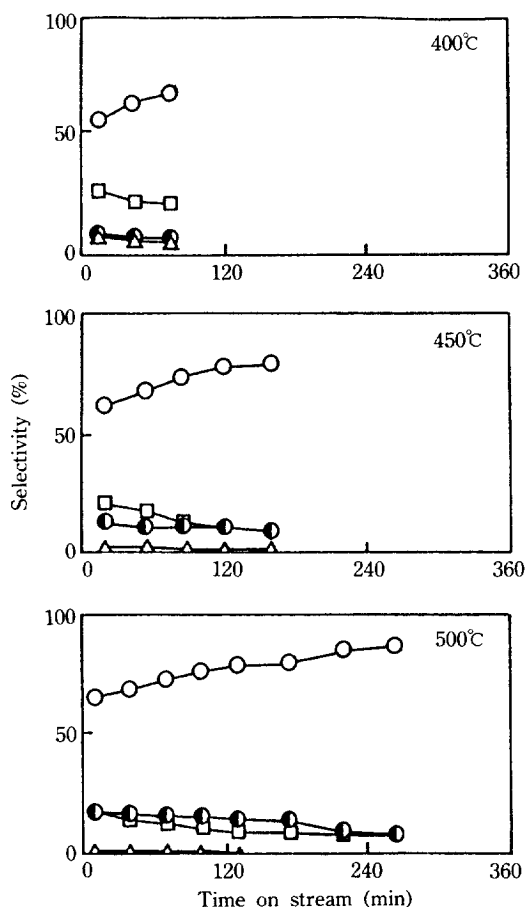


Fig. 4. Selectivity changes in 1-pentene conversion over SAPO-34 catalyst at various temperatures.

●: C<sub>2</sub>, ○: C<sub>3</sub>, □: C<sub>4</sub>, △: C<sub>5</sub>.

WHSV 0.336 h<sup>-1</sup>.

1-펜텐은 에틸렌과 프로필렌으로 분해될 수도 있다. 500°C에서 활성저하된 후 에틸렌과 프로필렌 선택도가 비슷해져서 펜텐이 에틸렌과 프로필렌으로 분해될 가능성이 고려해야 한다. 그러나 이 때에도 부텐 선택도가 상당히 높아서 펜텐이 그대로 에틸렌과 프로필렌으로 분해되는 반응경로만으로는 생성물 분포를 설명할 수 없다. HZSM-5 촉매에서 펜텐은 중합되어 데켄이 되고, 데켄이 분해하여 여러 탄화수소가 생성된다고 알려져 있다[7]. 데켄이 헥센과 부텐으로 분해되거나, 헵텐과 프로필렌으로 분해된다면 1-펜텐으로부터 에틸렌, 프로필렌, 부텐이 생성되는 SAPO-34 분자체 촉매의 생성물 분포를 설명할 수 있다. 프로필렌의 선택도가 부텐이나 에틸렌에 비해 현저히 높은 점도 헥센이나 헵텐의 분해로 프로필렌이 많이 생성될 수 있기 때문으로 설명될

수 있다. 500°C에서 반응시간이 경과되어 활성이 저하될수록 에틸렌 선택도가 높아지는 현상은, 반응온도가 높아 분해반응이 촉진되기 때문으로 생각된다. 에틸렌은 프로필렌이나 부텐보다 반응성이 낮아[11], 생성된 프로필렌이나 부텐은 계속 반응하여 소모되나 에틸렌은 소모되는 양이 적어 선택도가 상대적으로 커진다고 설명할 수 있다.

SAPO-34 촉매에서 1-헥센 전환반응의 선택도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 400°C에서는 프로필렌의 선택도가 높은 반면, 에틸렌과 펜텐의 선택도는 낮으며 부텐의 선택도는 중간 정도이다. 프로필렌은 반응시간이 경과할수록 선택도가 높아지며 이외의 생성물 선택도는 낮아진다. 450°C와 500°C의 결과도 400°C의 결과와 전체적인 경향은 비슷하다. 반응온도가 높아질수록 활성이 저하될수록 프로필렌 선택도가 더 높아지며 그의 생성물의 선택도는 더 낮아진다. 반응온도가 높고 반응시간이 길어지면, 에틸렌과 부텐 선택도가 비슷해지며 펜텐 선택도가 아주 낮아진다.

1-헥센의 가운데가 끊어지면 프로필렌이 생성되나, 비대칭적으로 끊어지면 에틸렌과 부텐이 생성된다. 프로필렌 선택도가 높은 것은 가운데가 끊어지는 반응이 많이 진행되기 때문으로 볼 수 있다. 에틸렌과 부텐이 비대칭적 분해과정에서 생성되었다면 선택도가 몰%로 계산된 것이기 때문에 에틸렌과 부텐의 선택도는 같아야 한다. 450°C와 500°C에서(Fig. 4) 활성이 저하되면 에틸렌과 부텐의 선택도가 거의 비슷해진다. 그러나 400°C에서는 부텐 선택도가 에틸렌 선택도의 두 배 이상이며 메탄의 생성이 확인되지 않으면서 펜텐이 생성되어서, 1-헥센 모두가 그대로 분해된다고 보면 생성물 분포를 설명하기는 어렵다. 따라서 부텐 선택도가 높고 펜텐이 생성되는 점을 설명하기 위해서는 1-헥센 일부가 중합하여 도데켄을 생성하고 이어 분해되는 경로를 고려해야 한다.

이 실험결과만으로 반응온도에 따라 헥센이 직접 분해되는 반응과 중합되어 분해되는 반응의 진행정도를 비교하기는 어렵다. 낮은 온도에서는 부텐과 펜텐의 선택도가 높고 에틸렌 선택도와 부텐 선택도가 차이가 크기 때문에 낮은 온도에서는 중합을 거치는 반응경로로 전환반응이 진행된다고 볼 수 있다. 이에 대해 반응온도가 높아지고 활성이 저하된 상태에서는 부텐과 에틸렌 선택도가 같아지고 펜텐 선택도가 낮아져 1-헥센이 프로필렌 두 분자로 또는 부텐과 에틸렌으로 끊어지는 경로로 전환반응이 진행된다고 볼 수 있다.

Fig. 5에 반응시간에 따른 1-헥센 전환반응의 선택도 변화를 보였다. 반응 초기에는 프로필렌 선택도가 높으나, 반응시간이 경과하면 부텐 선택도와 비슷해진다.

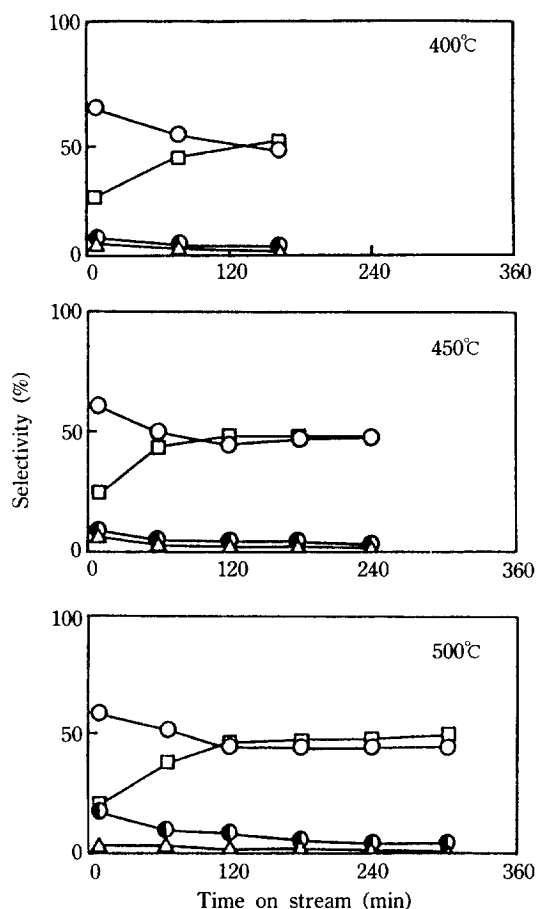


Fig. 5. Selectivity changes in 1-heptene conversion over SAPO-34 catalyst at various temperatures.

●: C<sub>2</sub>, ○: C<sub>3</sub>, □: C<sub>4</sub>, △: C<sub>5</sub>.  
WHSV 0.349 h<sup>-1</sup>.

에틸렌과 펜텐의 선택도는 매우 낮은 하지만 서로 비슷하다. 1-헵텐이 분해되면 프로필렌과 부텐, 에틸렌과 펜텐이 같은 몰수로 생성된다. 1-헵텐의 전환반응 생성물로 프로필렌과 부텐, 에틸렌과 펜텐이 생성되며 활성이 저하된 후에는 이들의 선택도가 서로 같아져, 1-헵텐은 대부분 그대로 분해된다고 볼 수 있다. 활성이 높은 반응 초기에는 이들의 선택도가 서로 다른 것은 생성된 부텐이나 펜텐 등이 추가로 반응하여 프로필렌 등이 생성되기 때문이나, 활성이 저하되면 활성점 수도 줄고 생성물 농도도 낮아져 추가반응이 억제되므로 프로필렌과 부텐의 선택도끼리, 에틸렌과 펜텐의 선택도끼리 서로 같아지게 된다.

1-옥텐이 분해되면 두 개의 부텐으로, 프로필렌과 펜텐으로, 또는 에틸렌과 헥센으로 나눌 수 있다. 반응시

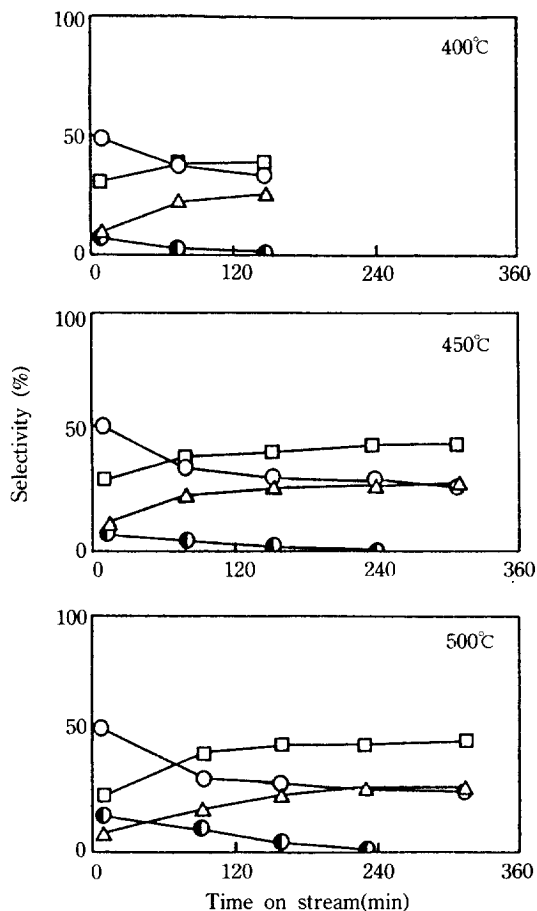


Fig. 6. Selectivity changes in 1-octene conversion over SAPO-34 catalyst at various temperatures.

●: C<sub>2</sub>, ○: C<sub>3</sub>, □: C<sub>4</sub>, △: C<sub>5</sub>.  
WHSV 0.357 h<sup>-1</sup>.

간에 따른 선택도 변화를 Fig. 6에 보였다. 1-옥텐으로부터 얻어지는 생성물로는 부텐, 프로필렌, 펜텐, 에틸렌 등이 생성된다. 반응 초기에는 프로필렌 선택도가 높으나 반응시간이 경과하여 활성이 저하되면 점차 낮아진다. 이에 대해 펜텐의 선택도는 점차 높아져서 프로필렌과 펜텐의 선택도가 거의 같아진다. 이러한 결과는 부텐으로 가운데가 끊어지는 반응과 비대칭적으로 끊어져 프로필렌과 펜텐이 생성되는 분해반응을 거쳐, 1-옥텐의 전환반응이 진행됨을 보여주는 것이다. 반응 초기에는 프로필렌과 펜텐의 선택도가 같지 않은 점은 촉매 활성이 높아 생성된 올레핀 역시 반응하기 때문이다. 그러나 활성이 저하되면 생성된 올레핀의 농도도 낮아지고 촉매반응에 관여하는 활성점도 적어지므로, 분해반응의 1차 생성물만 나타난다.

1-옥텐의 전환반응에서 에틸렌 선택도는 전반적으로 매우 낮다. 그러나 높은 온도에서 반응 초기에 에틸렌의 선택도가 높다. 에틸렌 선택도와 부텐과 펜텐의 선택도는 서로 반대되는 경향을 보인다. 부텐과 펜텐이 중합되어 분해되면 에틸렌과 프로필렌이 생성될 수 있으며 분해반응은 촉매 활성이 큰 반응 초기에 활발하리라는 점에서, 에틸렌은 1-옥텐의 1차 전환 생성물이라기 보다 1-옥텐에서 생성된 올레핀의 2차 생성물로 생각된다. SAPO-34 촉매에서 메탄올 전환반응의 생성물 중, 반응온도가 높으면 에틸렌 선택도가 높고, 낮으면 프로필렌 선택도가 크다[5]. 이 현상도 에틸렌이 2차 생성물인데 기인한다고 볼 수 있다.

SAPO-34 분자체 촉매는 세공구조의 제한으로 방향족 화합물이 생성되지 않아 생성물 종류가 많지 않고 활성저하 후에는 활성점 갯수가 매우 적기 때문에, 생성된 올레핀간의 선택도 비교가 가능하다. HZSM-5 촉매에서는 활성저하가 심하지 않으나 반응물 뿐 아니라 생성된 올레핀들의 중합, 이성화, 분해 등 여러 반응이 진행되기 때문에, 생성물의 선택도 비교로 반응경로 유추는 거의 불가능하다[7]. 따라서 복잡한 도식적 방법으로 중간 생성물인지 최종 생성물인지를 파악하여 가능한 반응경로를 제시하고 있다. 이에 비해 활성저하된 SAPO-34 분자체 촉매의 생성물 분포는, 1-펜텐을 제외하고는, 반응경로 유추가 가능할 정도로 단순하고 생성물간의 선택도도 잘 일치되었다.

올레핀의 탄소수에 따른 반응경로의 차이는 활성저하 속도에도 관련있다. 1-옥텐의 전환반응에 비해 1-펜텐의 전환반응에서 활성저하가 빠르다. 프로필렌과 부텐의 전환반응에서는 활성저하가 너무 심하여 반응시간에 따른 재현성있는 생성물 분포를 얻을 수 없었다. 이처럼 탄소수가 작은 올레핀에서 활성저하가 빨리 진행되는 것은 일단 중합과정을 거쳐 전환반응이 진행되기 때문이라고 설명할 수 있다. 반응초기에서는 중합에 관여할 수 있는 활성점이 많으므로, 중합과정에서 긴 탄화수소가 생성되어 이들이 침적되므로 활성저하가 심하다. HZSM-5 제올라이트에서는 세공이 구부러져 C<sub>12</sub> 이상의 긴 탄화수소의 생성이 억제되므로 활성저하가 크지 않으나, SAPO-34 분자체의 세공은 선형에 가까워 긴 탄화수소가 생성될 수 있으므로 활성저하가 심한 것이다. 반응온도가 높아지면 활성저하가 느려지는 이유도, 반응온도가 높아지면 중합반응은 억제되나 분해반응은 상대적으로 촉진되어, 고비점 탄화수소생성이 줄어든데 기인한다고 본다.

#### 4. 결 론

SAPO-34 촉매에서 올레핀 전환반응은 활성저하가 대단히 심하여 속도론 연구를 통한 반응경로 도출은 어려웠으나, 활성저하된 상태에서는 생성물 분포로부터 반응경로를 유추할 수 있었다. 활성저하된 SAPO-34 촉매에서 1-펜텐과 1-헥센은 일부가 중합된 후 분해된다고 보아야 생성물 분포를 설명할 수 있는 반면, 1-헵텐과 1-옥텐에서는 그대로 분해된다고 보아도 생성물 분포를 설명할 수 있었다. 중합과정을 거치는 탄소수가 적은 올레핀에서 활성저하가 심한 현상은, 중합과정에서 긴 탄화수소가 생성되어 침적되는데 기인한다. 반응온도가 높아지면 활성저하가 완화되는 현상도, 분해반응의 촉진으로 탄화수소 침적이 적어지기 때문으로 설명될 수 있었다.

#### 감 사

이 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구비(KOSEF 860406)와 논문작성 장학금 지원으로 수행된 것입니다. 지원에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Chang, C. D.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **25**, 1(1983).
2. Chu, C. T-W. and Chang, C. D.: *J. Catal.*, **86**, 297 (1984).
3. Chang, C. D., Chu, C. T-W. and Socha, R. F.: *J. Catal.*, **86**, 289(1984).
4. 고태석, 서 곤: 화학공학, **28**, 163(1990).
5. Rabo, J. A.: Proc. 1st Korea-U. S. A. Catalysis Joint Workshop, Seoul, 1987.
6. Anderson, M. W., Sulikowski, B., Barrie, P. J. and Kl'nowski, J.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 2730(1990).
7. Wojciechowski, B. W. and Corma, A.: "Catalytic Cracking", Marcel Dekker, Inc., New York, p. 127 (1986).
8. Abbot, J. and Wojciechowski, B. W.: *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 462(1985).
9. Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T., Cannan, T. R. and Flanigen, E. M.: U. S. Patent 4, 440, 871(1984).
10. 松田洋和, 岡庭 宏, 宮本 明, 乾 智行: 第3回 C<sub>1</sub> 觸媒化學 Symposium(日本), 7, (1986).
11. Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T., Cannan, T. R. and Flanigen, E. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6092(1984).
12. Dessau, R. M.: *J. Catal.*, **89**, 111(1986).