

Methyl *tert*-Butylether 합성에 미치는 HZSM-5 촉매의 SiO₂/Al₂O₃비의 영향

金建中[†] · 安和承 · 趙炳麟 · 權利默
仁荷大學校 工科大学 化學工學科
(1988. 6. 24 접수)

Effect of SiO₂/Al₂O₃ Ratio of HZSM-5 Catalyst on the Synthesis of Methyl *tert*-butylether

Geon-Joong Kim[†], Wha-Seung Ahn, Byung-Rin Cho, and Lee-Mook Kwon
Department of Chemical Engineering, College of Engineering Inha University,
Inchon 402-751, Korea
(Received June 24, 1988)

요 약. HZSM-5를 촉매로 사용하여 메탄올과 이소부틸렌으로 부터 Methyl tertiary butyl ether (MTBE)의 기상합성실험을 하였으며, zeolite 촉매의 SiO₂/Al₂O₃ 비 및 반응條件의 영향을 연구하였다. 각 촉매들은 pyridine을 흡착시켜 temperature programmed desorption(TPD) 및 IR法으로 酸點의 세기와 特性을 조사하였으며, 승온탈착실험을 통하여 각 反應物 및 生成物의 흡착特性을 검토하였다. HZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃비가 증가할수록 강한 酸點의 수는 감소하여 메탄올의 脫水反應은 억제되고 MTBE에 대한 선택도가 증가하였다. MTBE에 대한 전환율과 선택도는 *i*-C₄H₈의 細孔內 확산저항에 의하여 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. MTBE合成反應은 發熱的이어서, 전반적으로 80°C의 반응온도가 합성에 적합하였다. 한편 각 촉매상에 生成된 coke의 特性을 TG, DTA 및 IR spectrum으로 측정하였다. 침착된 coke의 量은 HY > H-Mordenite > HZSM-5順이었으며, H-Mordenite에 있어서는 누적된 coke의 양이 HZSM-5보다 현저하지는 않았으나, 細孔의 配向이 1方向性이므로 반응시간이 길어짐에 따라 심한 活性減退가 일어났다. HY는 큰 細孔을 가지고 있어 *i*-C₄H₈의 重合이 쉽게 일어났으며, HZSM-5에 비하여 많은 coke의 침착과 빠른 活性減退를 나타내었다.

ABSTRACT. Methyl *tert*-butyl ether(MTBE) was synthesized from vapor phase reaction of methanol with iso-butylene over HZSM-5 catalysts, and effects of SiO₂/Al₂O₃ ratio in the HZSM-5 catalysts and reaction conditions on products distribution have been examined. Acid strength and acid type of each catalyst with different SiO₂/Al₂O₃ ratio were measured using pyridine adsorption followed by temperature programmed desorption(TPD) and IR analysis. Reactants and products adsorption characteristics on different acid sites have also been examined. As the SiO₂/Al₂O₃ ratio of HZSM-5 catalyst was increased, selectivity to MTBE was improved as a result of decrease in dimethylether(DME) formation at the strong acid sites. Conversion and selectivity to MTBE were also greatly enhanced as *i*-C₄H₈/CH₃OH reactant ratio was increased, and overall about 80°C was adequate for the MTBE synthesis. The properties of deposited coke on spent catalysts were examined by TG, DTA and IR spectrum analysis, indicating the amount of the coke deposit in the order of HY > H-Mordenite > HZSM-5. Even if the coke deposited on H-Mordenite was little more in amount than to that on HZSM-5, the former deacti-

vated quickly due to its non-interconnected channel structure. For HY, owing to its large pore size, significant $i\text{-C}_4\text{H}_8$ polymerization was occurred, and rapid deactivation and severe coke formation has resulted within few hours.

序 論

MTBE는 가솔린에 10% 내외로 혼합하여 사용할 경우, 옥탄가를 높이는 효과가 크므로 미국 및 서구에서 각광을 받고 있다.¹⁻⁴ 또한 4 에틸납 대신에 MTBE를 사용하므로써 납에 의한 대기오염문제를 해결할 수 있으며, 국내에서도 자동차 정화장치의 도입으로 납성분을 첨가하지 않은 연료를 사용하게 됨에 따라 새로운 옥탄가 향상제의 생산을 고려할 필요성이 높아지고 있다.

MTBE는 methanol과 $i\text{-butylene}$ 의 부가반응으로 부터 얻어지며, 이 반응은 현재 공업적으로는 이온교환수지촉매를 이용한 액상반응으로 90°C이하, 200psig의 조건하에서 시행되고 있으나,⁵ 촉매의 열안정성이 낮아서 과열되면 酸性物質이 촉매로 부터 방출되는 문제가 있다고 한다.^{6,7}

本 研究에서는 Zeolite를 촉매로 사용하고 그 종류 및 MTBE합성반응조건에 따른 촉매활성을 조사하였으며, 특히 HZSM-5 촉매의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 변화시켰을 때 나타나는 酸性度の 차이가 MTBE의 선택도에 미치는 영향을 검토하였다.

實 驗

촉매 製造

前報⁸⁻¹⁰에 기술한 방법에 따라 結晶의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 다른 3種의 ZSM-5 와 ZSM-11, Mordenite 및 Y型 zeolite를 合成하고, 이들 Na型 zeolite를 80°C의 1N- NH_4Cl 溶液에서 3회 이온交換시켜 NH_4 型 zeolite를 얻었으며, 각 NH_4 型 zeolite를 400°C에서 4시간 가열하여 H型 zeolite로 하였다.

촉매의 特性分析 및 acidity 測定

製造한 각 zeolite의 確認 및 結晶化度の 측정에는 X-線廻折分析機(Philips, pw-1700)를 사용하였으며, 촉매의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비는 化學分析 및

E. D. S. (energy dispersive spectrometry)法으로 측정하였다. 각 zeolite의 이온交換度は 原子吸收分光法으로 分析하였으며, TG/DTA를 사용하여 반응 후 촉매내에 침착된 coke의 量을 측정하였다. 또한 각 촉매를 HF에 녹여 침착된 coke를 채취하고 여과, 세척 및 건조하여 KBr에 섞은 다음 pellet으로 만들어 FT-IR(Nicolet, 10MX) Spectrum을 얻었다.

촉매反應에 사용한 각 zeolite의 acid site의 特性을 검토하기 위하여 TPD分析을 하였다. 또한 촉매를 400°C에서 N_2 개스를 50ml/min의 유속으로 흘리면서 전처리한 다음, 室温에서 CH_3OH , $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 및 MTBE를 각각 吸着시키고 다시 2시간 동안 감압배기하였으며, 이 후 촉매를 10°C/min로 승온시키면서 脫離되는 각 物質의 종류와 量을 측정하여 acid strength에 따른 吸着特性과 MTBE合成實驗에서 얻어진 生成物과의 관계를 검토하였다.

MTBE合成實驗

합성실험은 常壓하에서 연속적인 고정층 유통식으로 수행하였으며, 실험에 사용한 반응장치를 Fig. 1에 나타내었다.

$i\text{-C}_4\text{H}_8$ 은 개스相으로, CH_3OH 은 항은 saturator內에서 N_2 개스(P_2O_5 및 silica gel trap에서 건조)에 포화시켜 각각 일정량을 반응기에 공급하였다. 촉매는 반응에 사용하기 전에 반응기내에서 N_2 를 50ml/min로 흘리면서 500°C로 4시간 活性化하였으며, 반응물과 생성물의 分析에는 gas sampler가 부착된 GC (Hitachi 263-30, 2m \times 0.32cm O. D. Porapak Q column)를 사용하여 on-line으로 수행하였다.

結果 및 考察

Fig. 2는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 서로 다른 3種의 HZSM-5를 촉매로 사용하여 MTBE合成實驗을 행하고, 각 촉매의 사용시간에 따른 메탄올의

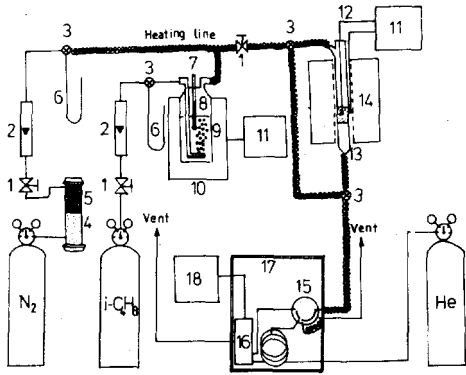


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus. 1. Metering valve 2. Rotameter 3. 3 way valve 4. P₂O₅ trap 5. Silica gel trap 6. Bubble meter 7. Thermometer 8. Saturator 9. Methanol 10. Heating mantle 11. Temp. controller 12. Thermocouples 13. Pyrex reactor 14. Furnace 15. Gas sampler 16. TCD detector 17. GC unit 18. RIB data system.

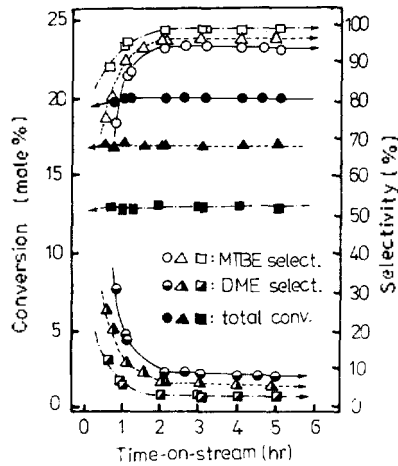


Fig. 2. Conversion and selectivity to MTBE over HZSM-5 zeolite catalysts with different SiO₂/Al₂O₃ ratio, reaction temp.: 93°C (catalyst bed). *i*-C₄H₁₀/CH₃OH mole ratio: 1.9. WHSV: 2.9 hr⁻¹ (C_{CH₃OH} = 3 × 10³ mole/hr). coke free basis. SiO₂/Al₂O₃ ratio of catalysts: ○● (20), △△▲ (68), □□■ (114).

전환율과 생성물에 대한 선택도를 나타낸 것이다. 反應에 사용한 각 触媒는 모두 原 zeolite 中の Na⁺이 85% 이상 H⁺로 交換되었음을 알

수 있었으며, 触媒의 SiO₂/Al₂O₃ 比는 각각 20, 68 및 114이었다.

반응초기에 DME의 生成이 많은 것은 細孔內로 비교적 쉽게 확산되는 메탄올이 먼저 吸着되고, 이들끼리 탈수축합하는 反應이 우세하기 때문인 것으로 추측되며, 反應시간이 경과함에 따라 MTBE에 대한 선택도는 점차 증가하다가 일정한 값들에 접근하였다. HZSM-11의 경우는 HZSM-5를 사용했을 때와 유사한 결과를 보였으므로 따로 표시하지 않았다.

HZSM-5 触媒의 組成변화에 따른 MTBE 生成 關係를 구체적으로 살펴보기 위하여 정상상태의 전환율 및 선택도 값을 각 触媒의 SiO₂/Al₂O₃ 比에 대하여 도시한 것이 Fig. 3이다. 이 결과에 따르면 SiO₂/Al₂O₃의 比가 낮아짐에 따라 총전환율은 증가하였으나, MTBE에 대한 선택도는 낮아지고 DME의 生成이 약간 증가되었다. 이는 触媒組成에 따른 触媒酸點의 세기변화와 生成物 分布 사이에 關係성이 있음을 나타내고 있다. 따라서 HZSM-5의 酸點特性이 MTBE 합성 反應에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, Fresh한 HZSM-5 触媒上에서 각각 Pyridine 승온탈착 실험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

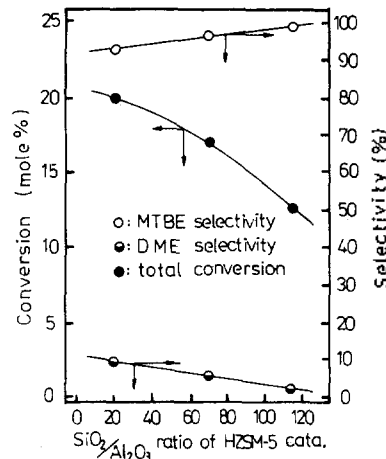


Fig. 3. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio of HZSM-5 catalysts on the conversion and selectivity to MTBE same conditions as in Fig. 1.

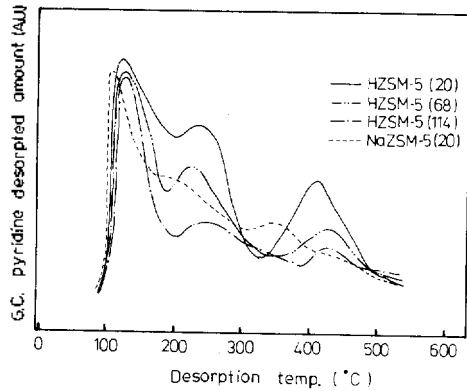


Fig. 4. Temperature programmed desorption of pyridine from HZSM-5 with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and NaZSM-5. pyridine initially adsorbed at 100°C .

Fig. 4에서 보는 바와 같이, HZSM-5는 약산, 중간세기의 산 및 강한 酸點을 모두 가지고 있으며, 그 수는 触媒의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 낮을수록 많음을 알 수 있다. NaZSM-5는 HZSM-5에 비하여 酸性도가 낮게 나타났으며, HZSM-5의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 낮을수록 전체 酸點 및 強酸點의 피크면적이 크게 나타나는 현상은 여러 研究者들의 결과¹¹⁻¹³와도 잘 일치하였다.

아울러 酸點의 세기분포와 반응물질의 흡착특성과의 상관관계를 살펴보기 위하여 HZSM-5에 $i\text{-C}_4\text{H}_8$, CH_3OH 및 MTBE를 각각 室溫에서 吸着시키고 승온탈착실험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

약산 및 중간세기의 酸點에 흡착되었던 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 은 그대로 離脫되었으나, 400°C 이상에서는 触媒가 黑色으로 변하고, 방출되는 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 이 없는 것으로 미루어 보아 強酸點에 吸着된 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 은 coke로서 침착되어 細孔內에 남아있을 것으로 생각된다. 약산점에 吸着되었던 CH_3OH 은 거의 그대로 離脫되었으나, 중간세기 이상의 酸點에서는 CH_3OH 의 脫水反應이 진행되어 CH_3OH 은 DME로서 脫着하였다. 이때의 触媒의 색 변화는 거의 없었다. 또한 MTBE를 吸着시킨 다음 승온탈착하면, 약산점에 흡착되었던 MTBE의 일부가 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 과 CH_3OH 로 분해되어

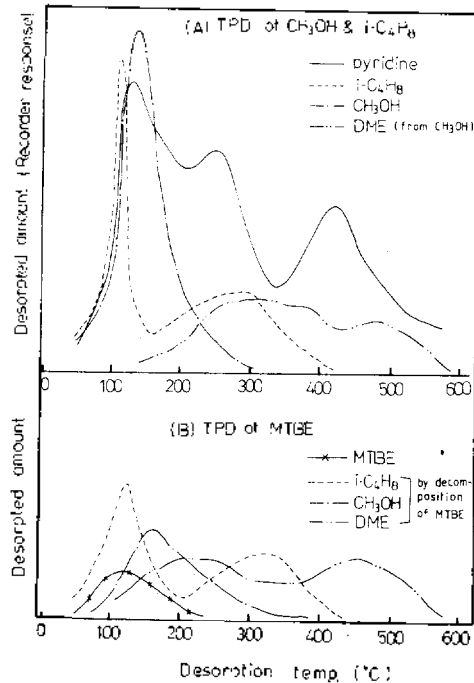


Fig. 5. TPD profiles of CH_3OH , $i\text{-C}_4\text{H}_8$ and MTBE adsorbed on HZSM-5. CH_3OH , $i\text{-C}_4\text{H}_8$ and MTBE initially adsorbed at room temp., respectively.

離脫되거나 MTBE로서 離脫되었지만, 중간세기 이상의 酸點부터는 MTBE가 완전히 分解되었으며, 生成된 CH_3OH 은 DME로 변하여 이탈함을 확인하였다. 또 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 만의 승온탈착실험에서와 마찬가지로 400°C 이상에서는 방출되는 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 이 없었으며, 強酸點에 吸着되었던 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 은 coke의 precursor로 작용하여 酸點의 活性을 빠르게 저하시키는 것으로 생각된다. 따라서 CH_3OH 보다는 $i\text{-C}_4\text{H}_8$ 이 더 용이하게 coke의 형성을 유발시키는 것으로 보이며, DME의 生成은 주로 HZSM-5의 強酸點에서 일어나는 것으로 생각된다. 결국 반응온도가 높지 않은 MTBE합성에 있어서의 酸의 세기는 중간세기 이하가 적합한 것으로 보인다.

Fig. 6은 H^+ 형으로 치환시키지 않은 NaZSM-5를 触媒로 사용하여 Fig. 1과 같은 반응조건 하에서 MTBE합성실험을 한 결과이다. NaZSM

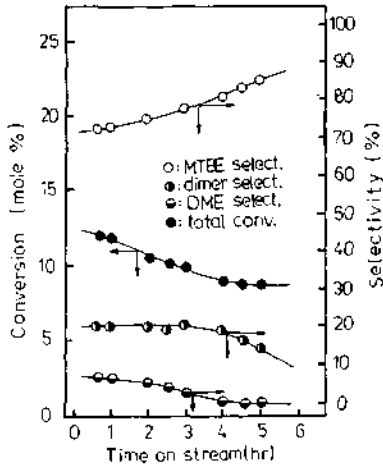


Fig. 6. Conversion and selectivity to MTBE over NaZSM-5 catalyst. same conditions as in Fig. 1.

-5는 HZSM-5 보다 강한 酸點이 적었으며 (Fig. 4), 따라서 주로 强酸點에서 진행되는 것으로 여겨지는 메탄올의 탈수반응은 현저하지 않았다. 반면에 *i*-C₄H₈의 二量化에 따른 C₈-Olefin이 다소 생성되었다.

Fig. 7은 HZSM-5를 触媒로 사용하고, 反應物中の 메탄올 및 이소부틸렌의 농도를 Fig. 2의 경우에 비하여 8배 정도 증가시켜 MTBE 합성실험을 한 결과이다. 초기반응물의 농도가 증가하면 MTBE에 대한 선택도는 크게 증가하였으며, DME의 生成은 현저하게 줄어들었다. 전체 전환율은 Fig. 2에서 보다 낮아졌으나, MTBE의 生成率은 상당히 증가하였다. HZSM-5의 경우에는 반응시간이 경과함에 따라 전체적인 전환율은 거의 변화하지 않았지만, H-Mordenite에 있어서의 전환율 감소는 현저하였다. HY上에서는 반응초기에 *i*-C₄H₈의 重合反應이 급속히 진행되어, 触媒는 곧 活性을 잃어 實驗 data를 얻기가 어려웠다. 이 현상은 HY가 큰 細孔을 가지고 있어 그 内部에서 *i*-C₄H₈의 重合이 쉽게 일어날 수 있으며, 더우기 반응물 중의 *i*-C₄H₈의 濃度가 증가하게 되어 다량의 dimer가 形成되므로써 酸點을 汚濁하며, coke化가 심하게 일어나기 때문인 것으로 추측된다.

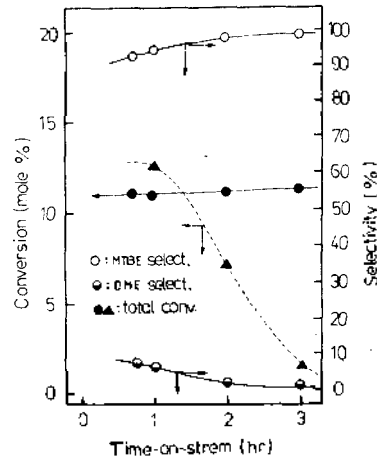


Fig. 7. Conversion and selectivity to MTBE over HZSM-5(●○) and H-Mordenite(▲). SiO₂/Al₂O₃ ratio of Cata: HZSM-5; 20, H-Mordenite; 21. reaction temp.: 94°C. *i*-C₄H₈/CH₃OH mole ratio: 1.5 WHSV:6.7hr⁻¹(CH₃OH=2.5×10⁻²mole/hr). coke free basis.

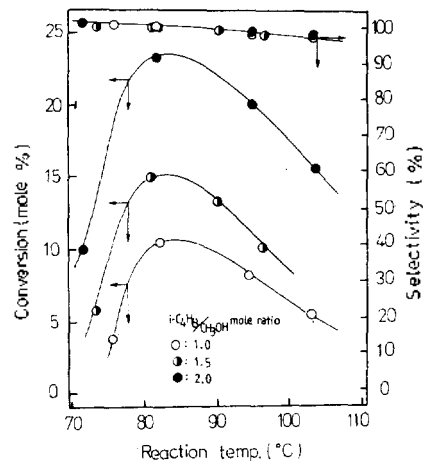


Fig. 8. Effect of *i*-C₄H₈/CH₃OH mole ratio and reaction temperature on the conversion and selectivity to MTBE over HZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=20). reaction time: at 4 hrs. C_{CH₃OH}=2.5×10⁻²mole/hr.

Fig. 8에 따르면 *i*-C₄H₈/CH₃OH의 몰비가 증가할수록 MTBE의 生成率은 증가하였다. 이는 *i*-C₄H₈이 methanol에 비하여 細孔内部로 확산하기가 어렵고, 더우기 methanol을 반응기 내부

로 수송하는데 사용한 N_2 가스 및 생성물의 counter diffusion에 의하여 $i-C_4H_{10}$ 의 확산이 방해받기 때문에, 기相에서 當量으로 사용할 때 触媒内部에서는 $i-C_4H_{10}$ 이 부족한 상태로 반응이 진행되기 때문이라 생각된다. 또한 반응온도가 약 $80^\circ C$ 까지는 MTBE에 대한 전환율이 모두 증가하였으나, 그 이상의 온도에서는 전환율이 감소하였다.²⁴

Fig. 9는 반응에 사용하여 coke가 침착된 각 触媒들의 DTA 分析결과를 나타낸 것이다. HZSM-5나 HZSM-11, H-Mordenite 및 HY 触媒에서 누적된 coke가 연소되면서 발열하는 피크의 특성은 서로 다르게 나타났다. 이와같이 coke의 연소발열피크가 서로 다른 온도에서 나타나는 것은, zeolite 触媒의 종류에 따라서 그 細孔의 크기가 다르고, 細孔内에서 coke가 침착되는데 관여한 각 酸點의 強度가 서로 달라 생성된 coke의 상태 또한 다르기 때문인 것으로 추측된다. 특히 HZSM-5 위에서 触媒의 SiO_2/Al_2O_3 비가 증가하면 유효세공의 크기가 작아지고 細孔밖으로의 離脫에 더 큰 방해를 받게 될 것임에도 불구하고, SiO_2/Al_2O_3 비가 낮은 zeolite 인 경우에 발열피크의 세 봉우리가 보다 높은 온도쪽으로 shift한 것은, 强酸點이 많은 경우 (SiO_2/Al_2O_3 가 낮은 경우)에 더욱 강한 조직의 coke가 침착하는 것으로 해석된다. 또한 TG 分析에 의하면 ZSM-5 계열上에는 触媒重量의 1.5~2.0wt.%에 해당하는 coke가 침착되었으며, H-Mordenite는 3wt.%, HY는 8wt.%의 coke가 생성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 10은 반응시간이 경과함에 따라 HZSM-5 触媒上에 누적된 coke의 TG/DTA 分析結果를 나타낸 것이다. 사용시간이 6시간인 경우에는 침착된 coke의 량이 触媒重量의 1.6wt.%이었으나, 16시간 후에는 4.0wt.%, 24시간 이후에는 4.3wt.%로 점차 완만하게 증가하였다. 또한 DTA 分析결과에 의하면 長時間 사용할수록 高温쪽의 발열피크면적이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 coke의 침착이 触媒사용시간의 증가와 더불어 점차 견고해지기 때문인 것으로 추측된

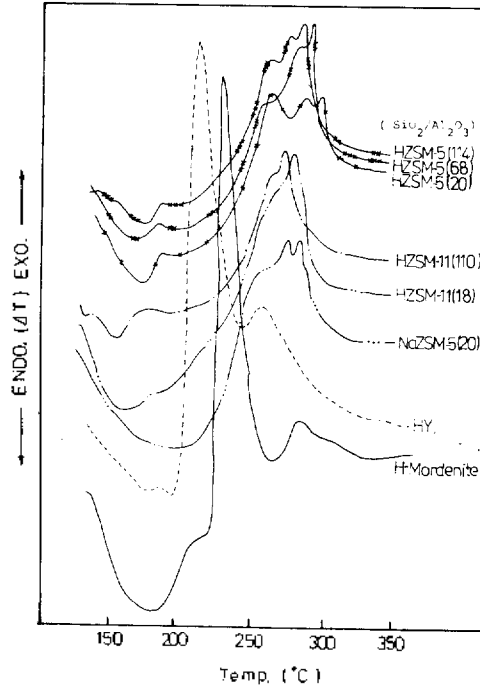


Fig. 9. DTA curves of coke deposited catalysts. reaction time: after 6 hrs.

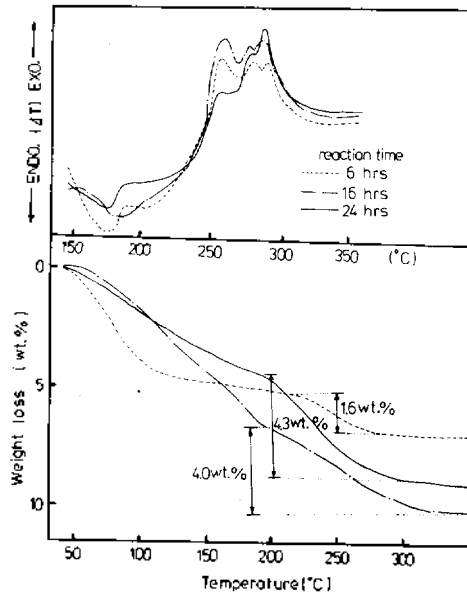


Fig. 10. DTA and TG diagrams of coke deposited HZSM-5 catalyst with different reaction time. ($SiO_2/Al_2O_3=20$).

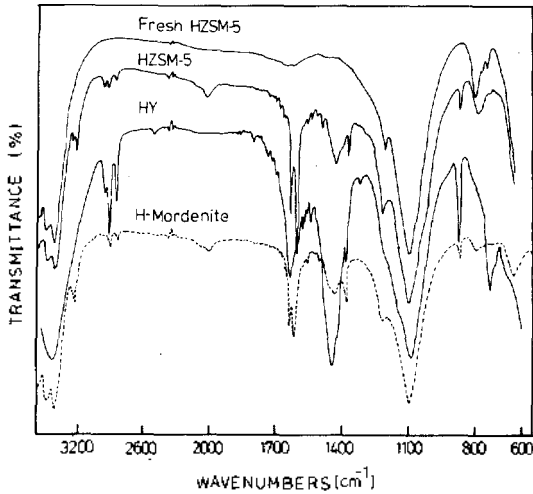


Fig. 11. IR spectra of cokes deposited on catalysts.

다.

Fig. 11은 촉매상에 형성된 coke를 분리하고 KBr과 혼합하여 만든 pellet의 spectrum이다. Eisenbach와 Gallei¹⁵는 zeolite 촉매상에 침착된 coke의 특성을 연구하고, asym. CH stretching vibration은 2925와 2965cm⁻¹에서, sym. CH vibration은 2860cm⁻¹에서 나타난다고 하였으며, CH bending band는 1380과 1460cm⁻¹에 나타난다고 보고하였다. 또한 흑연 구조나 방향족성 화합물에 존재하는 CH=CH stretching band는 1590cm⁻¹ 부근에서 나타나며, Pyrene과 chrysene 등과 같은 Polycyclic aromatic compound의 CH wagging mode는 700~900cm⁻¹ 흡수 band에서 나타난다고도 하였다.

本 研究에서 각 촉매상에 생성된 coke들은 모두 1380과 1470cm⁻¹의 CH bending 및 2860~2940cm⁻¹의 CH stretching 흡수띠를 나타내었다. HY상의 coke는 주로 지방족 화합물의 특성 흡수띠를 강하게 나타내었다. 또한 1100cm⁻¹ 및 1640cm⁻¹ 부근에 보이는 흡수띠는 각각 coke 추출시 완전히 제거되지 못하고 잔류하는 zeolite 촉매의 External SiO₂, Al₂O₃ tetrahedra의 asym. stretching vibration 및 물의 bending vibration인 것으로 생각된다. HZSM-5와 H-Mordenite 상의 coke는 지방족 탄화수소의 특성

과 더불어 방향족성 화합물에 의한 1430~1600 cm⁻¹의 C=C stretching 흡수띠를 보였다. 반면에 polyaromatic ring에 기인하는 700~900cm⁻¹의 띠는 나타나지 않은 것으로 보아 coke의 성질이 매우 견고한 상태까지는 진행되지 않은 것으로 생각된다. methanol과 *i*-C₄H₈의 부가에 의하여 이루어지는 MTBE 합성반응에 있어서는, *i*-C₄H₈의 중합이 coke의 형성에 주로 기여하는 것으로 추측된다. HZSM-5나 H-Mordenite는 강한 酸點과 medium size pore를 가진 Zeolite 이므로 저중합 방향족성 화합물이 침착되는 것으로 보이며, H-Mordenite는 1방향성의 細孔構造로 인하여 쉽게 細孔이 막히게 되어 HZSM-5보다도 빠른 活性의 감퇴 및 coke 침착을 나타내는 것으로 생각된다.¹⁵ 각 촉매상의 coke 형성은 細孔構造 및 酸點特性和 밀접한 연관이 있음을 나타내었다.

結 論

(1) HZSM-5의 SiO₂/Al₂O₃ 비가 낮을수록 전환율은 증가하였으나 MTBE에 대한 선택도는 감소하였으며, 이는 SiO₂/Al₂O₃ 비가 낮아짐에 따라 强酸點의 수가 증가하여 DME의 生成率이 높아졌기 때문인 것으로 생각된다.

(2) NaZSM-5 촉매를 사용한 경우에는 소량의 C₆-olefin 등이 생성되었으며, 强酸點에서 진행될 것으로 여겨지는 메탄올의 脫水反應은 현저하지 않았다.

(3) CH₃OH, *i*-C₄H₈ 및 MTBE를 각각 촉매상에 吸着시킨 다음, 승온탈착하였을 때의 吸, 脫着特性은 酸點의 强度和 밀접한 관계를 나타내었으며, coke의 生成은 주로 强酸點에 吸着되었던 *i*-C₄H₈에 의해 유발되는 것으로 추측된다.

(4) MTBE의 합성에 적합한 반응온도는 약 80 °C이며, 氣相反應에서는 *i*-C₄H₈/CH₃OH 물비가 증가할수록 전환율 및 MTBE에 대한 선택도가 증가하였다.

(5) Pentasil계 Zeolite 상에서는 다른 Zeolite에서 보다 coke의 침착이 심하지 않았으나, H-

Mordenite 및 HY는 활성감퇴와 coke 침착이 현저하였다.

(6) HZSM-5에 있어서 coke가 연소되면서 발생하는 DTA 발열피크는 強酸點이 많을수록 高温쪽으로 이동하였으며, 이는 더욱 강한 조직의 coke가 細孔內에 침착되는 현상으로 생각된다. 또한 触媒의 사용시간이 경과함에 따라 高温部의 발열피크면적이 증가하는 현상도 형성된 coke의 견고성과 관련된 것으로 추측된다.

本 研究를 위하여 研究費를 지원하여 주신 産學協同財團에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. L. S. Bitar, E. A. Hazbun and W. J. Piel, *Hydrocarbon Process*, **63**, 63 (1984).
2. E. P. Lander, J. N. Hubbard and L. A. Smith, National Petroleum Refiners Association Annual Meeting, Philadelphia, June, pp. 4~8 (1978).
3. T. A. Ring, K. E. Bowers and L. T. McGovern, *Oil Gas J.*, **82**, 47 (1984).
4. R. W. Reynolds, J. S. Smith and I. Steinmetz, *Oil Gas J.*, June, 16(1975).
5. G. Pecci and T. Floris, *Hydrocarbon Process*, **56**, 98(1977).
6. T. Takesono and Y. Fujiwara, US Pat. 4182913 (1980).
7. P. Chu and G. H. Kuhl, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 365 (1987).
8. 김건중, 정상진, 김태준, 권이목, *화학공학*, **25**(5), 477 (1987).
9. *ibid.*, **26**(3), 251 (1988).
10. *ibid.*, 261 (1988).
11. N. R. Meshram, S. G. Hegde and S. B. Kulkarni, *Zeolites*, **6**, 434 (1986).
12. V. H. Carmela, I. Hirofumi, H. Tadashi, N. Miki and M. Yuichi, *J. of Catal.*, **85**, 362 (1984).
13. P. A. Jacobs et al., "Structure and Reactivity of Modified Zeolites", Elsevier, p.201 (1984).
14. J. Tejero, F. Cunill and J. F. Izquierdo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 338 (1988).
15. D. Eisenbach and E. Gallei, *J. of Catal.*, **56**, 377 (1979).
16. 윤광훈, 박상언, 전학제, *화학공학*, **21**(1), 1 (1983).