

Propylene Aromatization에 미치는 온도 및 촉매의 영향

박진우 · 김상범 · 곽윤철 · 신기석 · 박홍수 · 함현식

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2002년 3월 25일 접수 ; 2002년 5월 6일 채택)

Effect of Temperature on Propylene Aromatization over MFI Type Zeolites

Jin-u Park · Sang-Bum Kim · Yun-Cheol Kwak · Ki-Seok Shin · Hong-Soo
Park · Hyun-Sik Hahn

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received March 25, 2002 ; Accepted May 6, 2002)

Abstract : [Ga]-MFI and H-ZSM-5 catalysts were synthesized under atmospheric pressure and used in the propylene aromatization. The effect of temperature on the product distribution was also investigated. The catalytic activities of the prepared catalysts were compared with the commercialized H-ZSM-5 which was converted from NH₄-ZSM-5. In the propylene aromatization, product distribution does not depend on the ratio of Si/Ga₂ with [Ga]-MFI catalyst, but depend on the ratio of Si/Al₂ with H-ZSM-5 catalyst. [Ga]-MFI catalyst shows better dehydrogenation and alkylation activities than H-ZSM-5 catalyst. The addition of Ga to H-ZSM-5 catalyst increases the conversion of propylene, selectivity to aromatics, and alkylation. In the propylene aromatization, the selectivity to aromatics slightly increased with increasing temperature with [Ga]-MFI catalyst, while slightly decreased with increasing temperature with H-ZSM-5 catalyst.

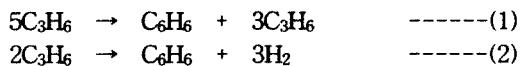
Keywords: propylene aromatization, [Ga]-MFI, H-ZSM-5, alkylation, zeolite synthesis.

1. 서 론

일반적으로 [Ga]-MFI형 제올라이트는 반응물이나 나프텐 중간체의 탈수소화 촉매로 작용하는 갈륨종과 이들로부터 생성된 올레핀 또는 올레핀 중간체를 중합하고 고리화 시키는데 촉매로 작용하는 산점의 2기능성을 가지고 있어[1] 저급탄화수소의 방향족화에 우수한 촉매로 알려져 있으나 탈수소화의 활성 갈륨이 격자 구조

내 갈륨[2]인지 격자 구조 외의 갈륨[3]인지는 지금까지 여러 연구들의 보고가 상충되어 왔다. 한편 저급 알칸탄화수소(프로판)의 방향족화 반응에서 중간체로 동일 탄소수의 알켄(프로필렌)을 경유한다는 것은 일반적인 견해이다. 또 한 프로필렌의 방향족화 반응에서 HZSM-5 보다는 구조 중 금속이 치환된 메탈로실리케이트에서 방향족화합물의 선택도가 향상되는 것으로 알려졌다. 왜냐하면 HZSM-5는 수소 전이능이

강하여 방향족화 과정에서 생성된 수소로 반응 물인 올레핀을 동일한 탄소수의 파라핀으로 수소화 시킨 결과 방향족화합물의 선택도를 감소시키기 때문이다[4]. 또한, 이러한 문제점을 보완하기 위하여 금속중 하나로 갈륨을 도입한 HZSM-5에서 프로필렌의 방향족화는 향상되는 것으로 알려져 있다. 향상되는 한 이유로 도입된 갈륨에 수소의 가역적인 흡탈착과 수소 전이능의 개선에 의하여 나타난 결과로 알려져 있으며[5], 또 다른 이유로 제올라이트와 같은 산촉매 상에서 저급 올레핀의 전환반응은 저급 올레핀과 카르보니움(carbonium) 이온간에 수소 전이반응으로 파라핀이 생성되며 이런 이유로 HZSM-5에서 프로필렌의 방향족화 반응이 일어날 때 벤젠은 프로판과 함께 생성되며 반응식은 식(1)과 같으며, 반면 갈륨이 포함된 산촉매에서는 다른 반응기구에 의하여 방향족화합물로 전환하며 식(2)와 같이 프로필렌이 갈륨중에서 직접 탈수소화되어 벤젠으로 전환하여 저급 파라핀의 생성 없이도 방향족화합물로 전환할 수 있다는 이론이다[6].



따라서 본 연구에서는 합성한 [Ga]-MFI를 촉매로 프로판의 방향족화 반응에 중간체이면서 자체적으로 반응물이 될 수 있는 프로필렌을 반응물로 방향족화 반응을 수행하여 산촉매로서의 특성을 검토하였다. 비교를 목적으로 상암하에서 합성한 ZSM-5 와 PQ사에서 구입한 ZSM-5를 이용하였으며, ZSM-5에 물리적으로 혼합하거나 이온 교환시킨 갈륨과 격자 구조 내에 존재하는 갈륨과의 특성 차이를 살펴보았으며, 프로필렌의 방향족화 반응에서 온도의 영향을 조사하여 보았다.

2. 실험

2.1. [Ga]-MFI의 합성

본 실험에 사용한 촉매의 합성을 위하여 다음과 같은 시약을 사용하였다. 실리카 원료로 40 wt%의 콜로이드 실리카 Ludox-AS40 (DuPont Chem. Co.)을, 갈리아 원료로 질산갈륨(Aldrich Chem. Co. 99.9%)을, 알카리 및 무기양이온 원

료로 수산화나트륨 젤릿(GR, Junsei Chem. Co.)을 50 wt% 수용액으로 제조하여 사용하였고, 유기템플레이트 원료로 Tetra-*n*-propylammonium Bromide [동경화성(주)]를 사용하였다.

반응기는 중발물질의 환류를 위하여 용축기를 부착할 수 있는 1.5 l 테프론라이너를 사용하였으며, 수열반응에 필요한 열은 실리콘 오일조를 사용하였고 균일하게 반응이 진행되도록 회전속도를 조절할 수 있는 교반기를 반응기 상단에 설치하여 동일한 속도로 교반하였다. 실리콘 오일조에는 오일이 순환할 수 있도록 교반기와 온도조절기가 부착되어 있다.

[Ga]-MFI의 합성은 $a\text{SiO}_2\text{-}b\text{Ga}_2\text{O}\text{-}c\text{Na}_2\text{O}\text{-}d\text{TPA}_2\text{O}\text{-}e\text{H}_2\text{O}$ 의 5성분계를 출발조성으로 하여 SiO_2 를 기준으로 조성률비를 결정한 후 각 성분의 무게를 측정하여 비이커1에는 Ludox-AS40과 50 wt% NaOH수용액 및 중류수를, 비이커2에는 중류수와 50 wt% NaOH수용액 및 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 를 순서대로 넣고 혼합하였다. 그 후 비이커2의 용액을 비이커1에 부으면서 세차게 교반시켜 균일하게 한 후 TPABr을 첨가하고 테프론 용기에 부은 후 100°C로 가열된 실리콘 오일조에 장착하여 반응시켰다. 반응 후 막펠터로 여과하면서 여과액이 중성이 될 때까지 중류수로 세척하고 80°C에서 1차 건조시킨 후 120°C에서 2차 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 활성

각각의 촉매상에서 프로필렌의 방향족화 반응의 활성을 검토하기 위하여 반응물은 100% 프로필렌을 $2400 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 의 공간속도로 하였으며 반응온도는 500°C로 하여 반응시켰다. 반응이 시작되고 8.5 시간 후에 온라인으로 연결된 자동가스주입기로 생성물의 가스를 GC로 분석하였다.

그 결과를 Table 1과 2에 나타내었다. Table 1은 [Ga]-MFI(A)와 HZSM-5(A) 및 PQZSM-5(A)촉매와 HZSM-5(A)에 Ga를 첨가한 GPZ(A) 및 GIZ(A) 촉매에서 프로필렌의 방향족화 반응에 대한 생성물의 분포를 나타낸 것이다. 표에서 [Ga]-MFI(A) 촉매에서 전환율 및 방향족화합물의 선택도는 89%와 44.8%로

Table 1. Product Distributions of the Propylene Aromatization Reaction over Various Catalysts

Catalyst Product distribution (wt%)	[Ga]-MFI(A)	HZSM-5(A)	PQ- ZSM-5(A)	2.0GPZ(A)	GIZ(A)
Conversion (%)	89	84.9	84.3	92.7	91.6
Methane	1.11	1.12	1.05	1.39	1.36
Ethane	1.71	2.45	2.22	3.33	2.47
Ethylene	5.1	5.44	6	2.68	5.3
Propane	10.5	19.82	17.71	18.25	15.82
Propylene	9.56	9.54	11.32	4.85	7.55
<i>i</i> - Butane	8.8	8.45	7.85	8.26	8.78
<i>n</i> - Butane	3.65	5.67	5.34	5.26	4.66
Butene	4.36	4.11	5.04	2.1	3.14
C ⁵⁺ - Aliphatic	7.93	8.72	10.97	5.97	7.35
Benzene	3.85	3.79	3.42	4.65	4.98
Toluene	18.3	12.81	12.16	16.23	17.13
Ethylbenzene	1.72	1.29	1.23	1.61	1.37
<i>p,m</i> - Xylene	11.46	9.63	9.26	12.57	12.32
<i>o</i> - Xylene	3.57	2.96	2.7	3.97	3.69
<i>m</i> - Ethyltoluene	2.34	1.27	1.22	1.86	1.48
<i>p</i> - Ethyltoluene	1.12	0.61	0.69	0.89	0.73
1,3,5 -tri-MeBe				0.15	
<i>o</i> - Ethyltoluene				0.35	
1,2,4 -tri-TMeBe	2.46	1.16	0.91	1.94	1.87
C ⁹⁺ - Aromatics				0.45	
Indane				0.46	
Naphtha				2.78	
Total	100	100	100	100	100
Total aromatics	44.82	33.52	31.59	44.67	43.57
Selectivity to BTX in total aromatics	82.9	87.2	87.2	83.8	87.5

HZSM-5(A) 및 PQZM-5(A)에서보다 높게 나왔다. 반면 방향족 생성물 중 BTX의 선택도는 HZSM-5(A)와 PQZSM-5(A)에서 87.2%로 [Ga]-MFI(A)의 82.9%보다 높게 나왔다. 또한 프로판 생성은 HZSM-5(A)와 PQZSM-5(A)에서 [Ga]-MFI(A)에서보다 두 배 정도 많이 나왔으며, 생성된 부탄의 *i/n*비는 [Ga]-MFI(A)에서 2.4인 반면 HZSM-5(A)와 PQZSM-5(A)에서는 1.49이었다. 이러한 결과로 알 수 있는 것은 [Ga]-MFI(A)에서는 올레핀의 소중합과 고

리화 및 탈수소 반응이 잘 일어나는 반면 HZSM-5(A) 및 PQZSM-5(A)에서는 올레핀의 수소화 반응과 방향족의 탈알킬화 반응이 잘 일어나는 것을 추측할 수 있다. 이는 동일 반응 조건에서 산점의 세기가 강할수록 수소화 반응과 방향족 화합물의 탈알킬화 반응이 잘 일어나는 것으로 알려져 있으며[6-7], 실험 결과와 일치하였다. HZSM-5(A)에 산화갈륨을 물리적으로 또는 이온교환 시킨 경우 전환율 및 방향족 화합물의 생성이 증가하는 반면, 2.0GPZ(A) 촉매

Table 2. Product Distributions of the Propylene Aromatization Reaction over Various Catalysts

Catalyst Product distribution (wt%)	[Ga]-MFI(B)	HZSM-5(B)	PQ-ZSM-5(B)	1.2GPZ(B)	2.0GPZ(B)	GIZ(B)
Conversion (%)	92.5	96	91	96.6	96.1	99.3
Methane	1.54	2.63	1.72	2.97	2.67	6.35
Ethane	2.29	4.39	3.14	4.18	3.92	4.72
Ethylene	4.46	2.18	4	2.65	2.95	1.01
Propane	11.43	25.85	24.16	21.12	19.94	17.42
Propylene	7.06	3.76	8.24	2.85	3.25	0.97
<i>i</i> - Butane	8.48	5.67	6.69	5.02	5.89	1.12
<i>n</i> - Butane	3.59	4.14	4.82	3.96	4.46	1.46
Butene	2.96	1.06	2.43	1.08	1.15	-
C ⁵⁺ - Aliphatic	6.74	2.29	4.47	2.43	3.39	-
Benzene	4.92	7	4.98	8.33	7.41	12.08
Toluene	20.4	17.45	15.19	20.16	20.2	28.32
Ethylbenzene	1.77	1.05	1.2	1.15	1.21	0.79
<i>p,m</i> - Xylene	12.69	10.34	10.73	12.64	13.02	14.1
<i>o</i> - Xylene	3.99	3.25	3.36	3.95	4.13	4.59
<i>m</i> - Ethyltoluene	2.44	0.91	1.17	0.97	1.12	0.66
<i>p</i> - Ethyltoluene	1.14	0.45	0.56	0.47	0.53	0.33
1,3,5- <i>tri</i> -MeBe	0.62	0.54	0.43	0.59	0.58	0.74
<i>o</i> - Ethyltoluene	0.49	0.26	0.32	0.29	0.28	-
1,2,4- <i>tri</i> -MeBe	2.99	1.6	1.61	1.86	2	2.57
C ⁹⁺ - Aromatics	-	1.54	-	1.53	0.7	0.47
Indane	-	0.47	-	0.35	0.38	1.23
Naphtha	-	3.17	0.38	1.45	0.82	1.07
Total	100	100	100	100	100	100
Total aromatics	51.45	44.39	39.55	51.94	51.18	64.65
Selectivity to BTX in total aromatics	81.6	85.8	86.6	86.8	87.5	91.4

에서는 BTX의 선택도가 오히려 83.8%로 줄어 들었으며, GIP(Z)에서는 동일하다. 또한, 2.0GPZ(A)에서는 방향족 화합물의 종류가 다양해졌고 나프타(b.p > 175°C)계열 및 인단계열도 생성되는 것을 알 수 있었으며 프로판의 생성이 줄었고, 부탄 생성물 중 *i/n*의 비도 2.0GPZ(A)에서 1.57, GIP(A)에서 1.88로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 HZSM-5(A)에 갈륨의 첨가는 올레핀의 소중합, 고리화반응, 탈수소화 반응 및 방향족 화합물의 알킬화 반응을

증가시킨 것을 알 수 있었다. 또한 갈륨을 도입하였을 때 순수한 HZSM-5에서(식1)와는 다른 반응기구를 통하여 프로필렌의 방향족화(식2)가 일어나는 것으로 알려져 있으며, 이론적으로 파라핀의 생성물없이 방향족 화합물의 선택도가 100%이어야하나 결과상으로 HZSM-5 보다는 선택도가 높으나 100%를 보여주지는 않았다. 이는 갈륨이 도입되었을 때도 산점은 존재하기 때문에 탈수소화 반응과 동시에 수소화 전이반응도 항상 일어나기 때문으로 알려져 있다[6].

그리고, ZSM-5촉매에서 부탄의 이성화반응은 느리게 일어나지만[9] 갈륨의 첨가로 이성화 반응의 속도가 증가하는 것으로 생각되었다. GIP(A)촉매에서는 GPZ(A)에서와 같이 방향족 화합물의 다양성을 볼 수 없었다. 이는 Ga를 이온교환 시킬 경우 제올라이트 세공 내에 Ga이 존재하여 상대적으로 큰 분자의 방향족 화합물이 다시 탈알킬화나 재배열이 일어나는 것으로 설명될 수 있다.

Table 2는 [Ga]-MFI(B) 및 HZSM-5(B) 와 PQZSM-5(B) 그리고 HZSM-5(B)에 산화갈륨을 혼합한 1.2GPZ(B)와 2.0GPZ(B) 및 갈륨을 이온교환 시킨 GIZ(B)촉매에서 프로필렌의 방향족화 반응에 대한 생성물의 분포이다. 동일 촉매에서 촉매의 산점 및 산세기가 증가하면서 전환율 및 방향족 생성물이 증가함을 볼 수 있었다. 다시 말해서 방향족 화합물로 전환될 때 일어나는 중간반응인 올레핀의 소중합, 고리화 및 탈수소화 반응이 증가한 것을 알 수 있었다. 또한, Table 1의 촉매에서와는 달리 알켄탄화수소 보다는 알칸탄화수소가 많은 것으로 보아 올레핀의 수소화 반응도 현저히 증가하였음을 알 수 있었다. 그리고, HZSM-5(A)와 마찬가지로 HZSM-5(B)에 물리적으로 갈륨을 첨가하였을 때 프로판 및 에탄은 줄어들며 에틸렌이 증가하고 동일 탄소수의 방향족 생성물이 증가하는 것으로 보아 갈륨은 수소화 반응을 억제시키며, 방향족 생성물을 알킬화 시키는 것으로 나타났다. 그리고 Ga을 이온교환 시킨 GIZ(B)에서는 메탄 및 에탄의 증가와 더불어 방향족 생성물 중 에틸톨루엔이 감소하였으며 트리메틸벤젠 및 BTX의 선택도가 증가하였다. 이는 제올라이트 세공내에 갈륨의 존재로 인하여 방향족 생성물이 확산할 때 전이반응이 일어나는 것으로 판단되었다. 또한, 갈륨을 물리적으로 혼합한 1.2GPZ(B)와 2.0GPZ(B)에서의 생성물의 분포는 비슷하여 두 촉매만을 고찰할 때 갈륨의 양은 프로필렌의 방향족화 반응에 크게 영향을 주지 않았다. [Ga]-MFI에서 HZSM-5(B)보다 전환율은 작지만 방향족 화합물의 선택도가 높은 것은 HZSM-5에서와는 다른 식(2)와 같은 반응기구 및 탈수소화가 우수한 갈륨과 산점이 같이 존재하여 중합 및 고리화와 같은 산촉매 반응과 동시에 탈수소 반응이 병행하여 일어나는 2기능성에 의한 것으로 생각되며, 산세기가 HZSM-5(B)보다 약하여 수소화 반응은 잘 일

어나지 않아 C₃이하 알칸 탄화수소의 선택도는 낮고 나프타(b.p) 175°C 및 인단계열의 탄화수소가 생성되지 않으며 방향족 화합물의 선택도는 높아지는 것으로 생각되었다.

3.2. 반응온도의 영향

[Ga]-MFI(A) 및 HZSM-5(A)와 PQZSM-5(A) 촉매에서 프로필렌의 방향족화 반응에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위하여 반응온도를 400°C, 450°C 및 500°C로 하였다. 반응물은 100% 프로필렌 가스를 이용하였고 2400 cm³g⁻¹h⁻¹의 공간속도로 하였으며 반응이 진행되는 동안 8.5시간 경과후 온라인으로 연결된 자동 가스주입기로 생성물의 가스를 GC로 분석하였다. 이를 결과를 Fig. 2-1에서부터 Fig. 2-5에 각각 나타내었다.

Fig. 2-1은 이들 촉매에서 전환율 및 메탄과 에탄의 생성에 대한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 [Ga]-MFI(A)에서는 전환율에 온도의 영향이 거의 없는 것을 알 수 있고, HZSM-5(A)와 PQZSM-5(A)은 반응온도가 증가함에 따라 전환율도 이 온도 범위내에서 10%가 줄어들었다. 에탄의 증가폭은 비슷하였으나, 메탄의 증가폭은 [Ga]-MFI에서 보다 HZSM-5(A) 및 PQZSM-5(A)에서 크게 나타났다.

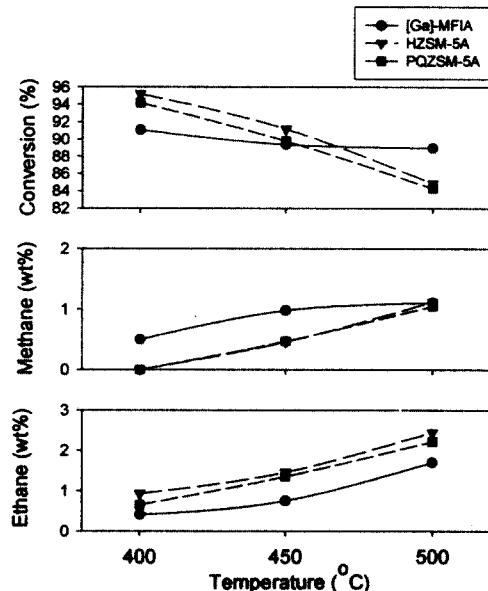


Fig. 2-1. Changes in product distributions of the propylene aromatization reaction as a function of the temperature.

Fig. 2-2는 온도에 따른 에틸렌과 프로판 및 부텐의 생성량이다. 그림에서 볼 수 있듯이 에칠판의 생성은 세 촉매 모두에서 증가하지만 증가폭은 HZSM-5(A) 및 PQZSM-5(A)에서 [Ga]-MFI(A)에서보다 크다. 프로판의 생성은 이 온도 범위에서 [Ga]-MFI(A)에서 5~10 wt%였으며, HZSM-5(A) 및 PQZSM-5(A)에서 15~20 wt%로 두배 정도 크게 나왔다. 부텐의 생성은 [Ga]-MFI(A)에서 온도가 상승함에 따라 1/2로 감소한 반면 HZSM-5(A) 및 PQZSM-5(A)에서는 증가하였다.

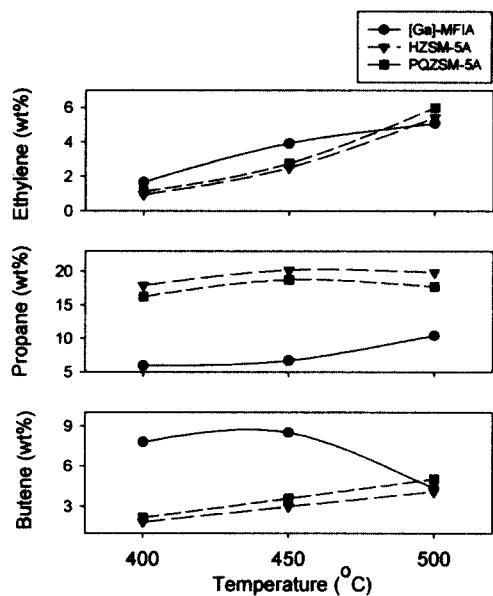


Fig. 2-2. (continued)

Fig. 2-3은 부탄 및 C₅이상의 지방족 탄화수소에 대한 그림으로 부탄의 생성은 [Ga]-MFI(A)에서 온도의 영향은 없는 반면 HZSM-5(A) 및 PQZSM-5(A)에서는 온도가 증가함에 따라 감소하였다. C₅이상의 지방탄화수소는 온도가 증가함에 따라 세촉매 모두에서 줄어들었으며 HZSM-5(A)에서 5 wt%가 감소한 반면 [Ga]-MFI(A) 및 PQZSM-5(A)에서는 10 wt%가 감소하였다.

Fig. 2-4는 이들 촉매에서 온도에 따른 BTX의 생성에 대한 그림이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 자일렌의 생성은 온도의 영향을 받지 않았으며, 벤젠 및 톨루엔은 증가하였다. 증가폭은 [Ga]-MFI(A)에서 벤젠의 경우 3배, 톨루엔

의 경우 2배이다.

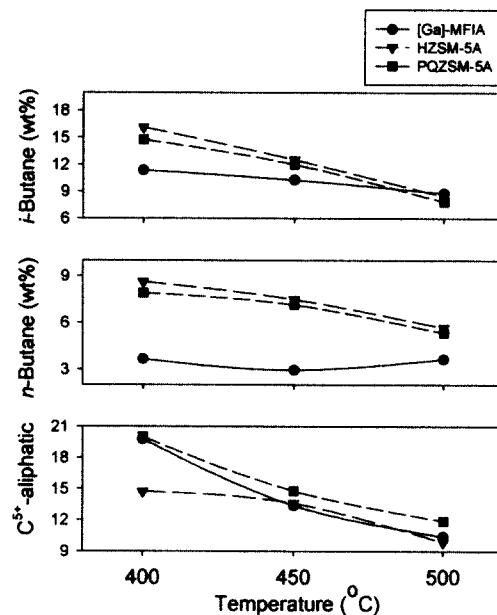


Fig. 2-3. (continued)

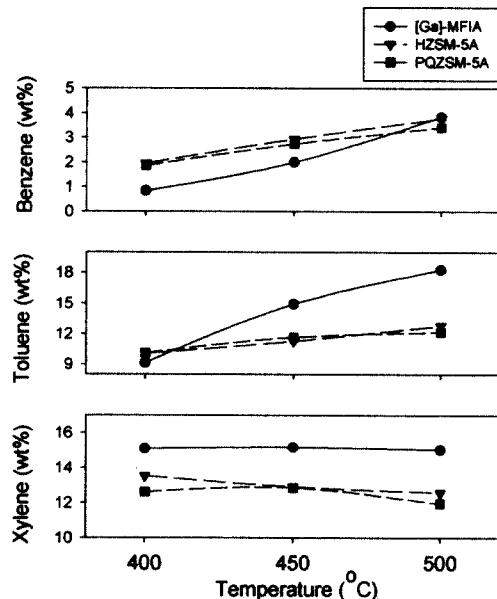


Fig. 2-4. (continued)

Fig. 2-5는 C₉이상의 방향족 탄화수소의 생성량이다. 그림에서 볼수 있듯이 세촉매 모두에

서 에틸톨루엔 및 1,2,4 트리메칠벤젠이 모두 줄어들며, [Ga]-MFI(A)에서 1,2,4 트리메칠벤젠은 2 wt%가 감소하였다. 그리고 전체 방향족의 생성량은 [Ga]-MFI(A)에서는 증가하였지만 다른 두 촉매에서는 감소하였다.

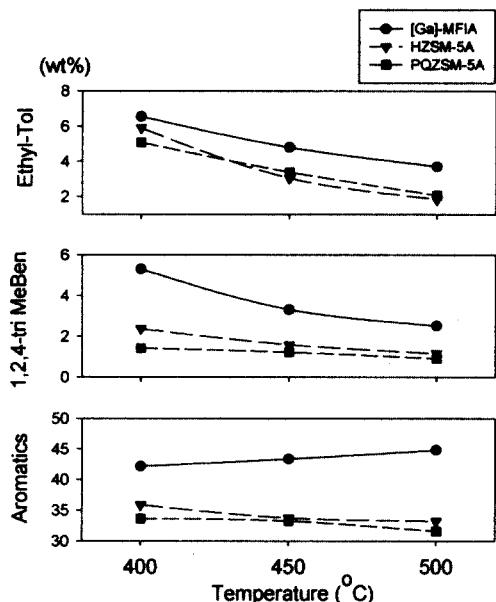


Fig. 2-5. (continued)

이상에서 살펴본 결과로 종합하면 다음과 같다. 반응온도가 높을수록 올레핀의 소중합 반응의 증가로 올리고머가 많이 생성되어 고리화 반응으로 잘 진행되는 반면 올리고머의 크래킹 반응도 동시에 잘 일어나는 것으로 판단되었다. 또한 방향족 생성물의 알킬화와 탈알킬화 및 이성화 반응도 증가하였다[10-11]. 따라서 산세기가 상대적으로 약한 [Ga]-MFI(A)에서는 생성된 올리고머가 고리화 반응으로 진행하는 정도가 크래킹 반응보다는 상대적으로 크며 그 결과 온도가 증가함에 따라 부텐 및 C_5^+ 는 감소폭이 크며, 방향족 생성물의 증가를 볼 수 있었고, 반면 산세기가 상대적으로 강한 HZSM-5(A)와 PQZSM-5(A)에서는 반응 온도가 높아지면서 생성된 올리고머가 고리화로 진행되지만 크래킹 반응도 잘되어 에틸렌 및 부텐이 증가하고 방향족 생성물은 감소하는 것을 볼 수 있었다. 크래킹 생성물 중 일부는 반응물과 동일한 프로필렌이 들어 있어 전체적으로 볼 때 전환율은 떨어지는 것으로 판단되었다. 또한 반

응온도가 높아지면서 생성된 방향족 화합물의 탈알킬화가 일어난 결과 C_8 이상의 방향족 생성물이 줄어들고 벤젠 및 톨루엔은 증가와 더불어 메탄 및 에탄도 증가하는 것으로 생각되었다.

4. 결론

[Ga]-MFI촉매에서는 프로필렌의 전환반응에서 생성물의 분포는 Si/Ga_2O_3 의 몰비에는 크게 영향을 받지 않으나 HZSM-5의 경우 Si/Al_2O_3 의 몰비에 따라 생성물의 분포가 달라졌으며, [Ga]-MFI촉매에서 탈수소화 반응 및 방향족의 알킬화 반응이 HZSM-5촉매 보다 더 잘 일어났다. HZSM-5촉매에서 올레핀계 탄화수소의 수소화반응과 탈알킬화반응이 [Ga]-MFI촉매 보다 더 잘 일어나며 이를 반응은 산세기의 영향을 받음을 알 수 있었다. HZSM-5에 갈륨의 첨가는 전환율 및 방향족 생성물의 선택도 및 알킬화 반응을 향상시켰다. 프로필렌의 방향족화 반응에 미치는 온도의 영향은, 온도가 높을수록 [Ga]-MFI촉매에서는 방향족화합물의 선택도가 조금 증가하는 반면 ZSM-5촉매에서는 조금 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 ZSM-5에서 [Ga]-MFI에서 보다 산세기가 강하고 온도가 높을수록 에틸렌 및 부텐이 증가하는 것으로 보아 생성된 올리고머의 고리화가 진행되는 반면 크래킹도 잘 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 한국학술진흥재단의 BK21 핵심분야사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

- N. S. Gnepp, J. Y. Doyemet, A. M. Seco, F. Ramoa Ribeiro, and M. Guisnet, *Appl. Catal.*, **43**, 155 (1988).
- J. Kanai and N. Kawata, *Appl. Catal.*, **55**, 115 (1989).

3. V. R. Choudhary and P. Devadas, *Appl. Catal. A:Gen.*, **168**, 187 (1998).
4. T. Inui, J. B. Kim, and T. Takeuchi., *Appl. Catal. A: Gen.* **106**, 83 (1993).
5. S. Jia, S. Wu, and Z. Heng, *Appl. Catal. A:Gen.* **103**, 259 (1993).
6. H. Kitagawa, Y. Sendoda, and Y. Ono, *J. Catal.*, **101**, 12 (1986).
7. D. Z. Wang, X. D. Lu, X. Y. Dou, W. B. Li, and C. H. Yang, *Appl. Catal.* **59**, 75 (1990).
8. P. meriaudeau and C. Naccache, *J. Catal.* **157**, 283 (1995).
9. M. Guisnet, *Appl. Catal. A:Gen.* **87**, 255 (1992).
10. T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, S. Nagano and A. Miyamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 647 (1987).
11. J. M. Baker, S. Bessell, and D. Seddon, *Appl. Catal.*, **45**, L1-L9 (1988).