Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 2, April, 2008, pp. 291-300

H-ZSM-5 촉매에서 n-옥탄의 촉매분해반응: 소성 및 스팀 처리 효과

이현주 · 신채호† · 최원춘* · 이철위* · 박용기*

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12
*한국화학연구원 신화학연구단 미세화학기술연구팀
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2007년 11월 21일 접수, 2008년 1월 22일 채택)

Catalytic Cracking of n-Octane over H-ZSM-5 Catalysts: Effect of Calcination and Steam Treatment

Hyun-Ju Lee, Chae-Ho Shin†, Won Choon Choi*, Chul Wee Lee* and Yong Ki Park*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 21 Gaesin-dong, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
**New Chemistry Research Division, Korea research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea*
(Received 21 November 2007; accepted 22 January 2008)

요 약

경질올레핀을 제조하기 위한 n-옥탄의 접촉분해반응에서 H-ZSM-5 촉매의 소성 및 스팀 처리 영향을 550~750 ºC 범위에서 조사하였다. 소성 및 스팀 처리 온도를 높이면 H-ZSM-5 촉매의 비표면적, 기공부피 및 강산점이 줄어들었다. 650 ºC 이상에서 스팀 처리는 제올라이트 구조 내 알루미늄의 탈알루미늄화 및 미세기공의 붕괴로 강산점이 소멸되어, 미세 기공부피가 줄어들며 입자 간 결합에 의한 중기공이 형성되었다. ^{27}Al 및 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼으로부터 스팀 처리로 발생하는 탈알루미늄의 과정을 검토하였다. 제올라이트 격자의 알루미늄이 사면체 배위구조 알루미늄 → 5개 배위구조 알루미늄 → 팔면체 배위구조 알루미늄으로 변화과정을 거침을 알 수 있었다. n-옥탄 접촉 분해반응의 전환율, 경질올레핀 수율 및 에틸렌/프로필렌 비가 H-ZSM-5의 소성 및 스팀 처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 스팀 처리는 소성 처리보다 활성저하 정도가 더욱 심하여 750 ºC에서 24시간 스팀 처리 후에는 H-ZSM-5가 촉매로서의 기능을 상실하여 열분해반응에 근접하는 전환율, 경질올레핀 수율 및 에틸렌/프로필렌 비의 결과를 나타내었다.

Abstract – Catalytic cracking of n-octane was carried out over H-ZSM-5 zeolite catalysts after calcination with air and steaming with 100% steam in the temperature range of 550-750 ºC for 24 h and compared with the results of thermal cracking. The increase of calcination and steaming temperature resulted in the decrease of surface area, pore volume, and strong acid sites, which was mainly caused by the dealumination of H-ZSM-5 framework. It was found by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR that the dealumination was proceeded through the transformation process of tetrahedral framework Al→ penta-cordinated Al → octahedral framework Al and the phenomena was much more severe in steaming conditions than that of calcination. In the catalytic cracking of n-octane, as the temperatures of calcination and steaming were increased, the conversion of n-octane, the selectivity of light olefins and ethylene to propylene ratio were decreased due to the dealumination of framework aluminum resulting the loss of acidic strengths. The conversion, selectivity of light olefins and ethylene to propylene ratio reached almost to the level of thermal cracking after steaming at 750 ºC for 24 h.

Key words: Catalytic Cracking, n-Octane, Dealumination, Steam Treatment, H-ZSM-5

1. 서 론

산업의 발달로 인해 석유화학제품의 기초 원료인 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 경질올레핀의 수요는 꾸준히 증가하고 있으며, 그 생산규모가 전 세계적으로 1억 5천만 톤/년에 이르고 있다. 그 동안 에틸렌, 프로필렌과 같은 경질올레핀은 주로 수증기 존재 하에서 납사의 열분해반응 즉, 스팀크래킹반응에 의하여 생산되어 왔다. 그러나, 열분해반응은 850 ºC 이상의 고온에서 납사를 분해하여 경질올레핀을 생산하기 때문에 1 kg의 에틸렌을 생산하는데 5,000 kcal 이상의 막대한 에너지가 필요하다[1]. 특히, 우리나라에서는 천연가스 크래커가 없어 경질 올레핀의 대부분을 에너지 소모가 많은 나프타 열분해 공정으로 생산하고 있기 때문에 에너지 과다사용으로 인한

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

온실가스 배출, 부산물 처리 등 문제점이 있다.

원유 가격의 급격한 상승 및 원유의 중질화로 인하여, 납사보다는 비교적 가격이 저렴한 천연가스로부터 에틸렌을 얻기 위한 천연가스 크래커가 증가하는 추세이다. 에틸렌과 프로필렌이 균형적으로 얻어지는 납사 크래커 대신 에틸렌만이 선택적으로 얻어지는 천연가스 크래커의 급속한 증가로 인하여, 프로필렌의 수급에 불균형이 예상된다[2].

이로 인해 천연가스 크래커의 증가로 인한 프로필렌의 수급 불균형을 해소하고 850 ºC 이상의 고온 열분해로 인한 에너지 소비를 절감할 수 있는 새로운 개념의 납사 분해기술 개발이 요구되고 있다. 촉매를 사용한 접촉분해는 700 ºC 이하의 낮은 온도에서도 납사 분해가 가능하므로 기존 열분해 공정에 비해 에너지 절감 효과 및 이산화탄소의 배출 저감이 가능한 친환경적인 반응이다. 또한, 촉매반응을 통하여 납사가 분해되기 때문에 프로필렌 선택도가 높은 경질올레핀을 생산할 수 있는 장점을 갖고 있다. 제올라이트는 산성도 조절이 용이하고, 형상 선택성을 갖고 있어 접촉분해반응의 대표적 촉매로 사용되고 있다. USY, REY 등의 제올라이트 Y 외에도 ZSM-5, β-제올라이트 등도 같이 사용되고 있다. 최근에는 석유화학 기초 원료인 에틸렌, 프로필렌 같은 경질올레핀이나 벤젠/톨루엔/자일렌(BTX) 등의 방향족 화합물을 제조하기 위해 C_6~C_{10} 범위의 포화탄화수소를 대상으로 한 접촉분해반응 연구도 활발히 진행되고 있다[3-5].

촉매분해반응에서 생성물 분포는 개시반응에 대한 성장반응의 비로 결정되며, 이 비는 촉매의 화학적 조성, 기공 구조, 반응조건 등에 의하여 조절된다[6]. Mao 등은 ZSM-5 계열의 촉매에서 n-헥산을 분해하여 경질 올레핀을 얻는 반응에서 촉매 지렛대 효과 개념(concept of catlever effect)을 적용하였다. 반응 조건에 따라 전환율과 생성물 선택도가 크게 달라짐을 보여주었다[7, 8]. 반응기를 열분해반응 영역(I)과 촉매반응 영역(II)으로 구분한 후 직렬로 연결하여 분해반응을 실시한 결과 열분해반응 영역의 조건에 따라서 전환율 및 올레핀의 선택도가 크게 증가하였다. 그러나, 접촉분해반응은 산촉매반응으로 활성점의 산세기 및 위치에 따라서도 반응속도와 반응경로에 영향을 받는다[9]. 따라서, 촉매의 성능에 따라 반응 생성물의 선택도 및 수율이 결정되므로 필요로 하는 생성물에 따른 촉매 개발이 중요하다.

제올라이트 촉매는 접촉분해반응에서 탄화수소 반응물과 함께 투입되는 고온의 수증기에 장시간 노출되기 때문에 촉매반응의 활성점 역할을 하는 제올라이트 구조내 알루미늄이 골격에서 빠져나오는 탈알루미늄으로 인하여 제올라이트의 브뢴스테드 산점이 줄어들어 촉매의 활성저하와 직접적 연관을 갖고 있으며, 상업적 적용에 치명적 제약이 되고 있다[10]. 따라서, 탈알루미늄을 억제하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다[11]. 촉매 활성저하의 또 다른 원인으로 탄소 침적을 들 수 있다. 촉매 산성도가 강할수록 탄소 침적이 심하기 때문에 촉매 산성도를 감소시켜 활성저하 정도를 줄이기 위한 연구도 계속되고 있다[12]. 강한 산성도를 갖고 있는 제올라이트 촉매를 스팀 처리하면 브뢴스테드 산점과 루이스 산점의 비를 적절하게 조절할 수 있어 경질올레핀 수율을 높인 결과도 보고되어 있다[13].

ZSM-5 촉매는 10개의 T(Al 또는 Si)-O 결합으로 이루어져 일반적인 제올라이트 중에서 기공크기가 중간 정도이며, 5.4×5.6 Å 크기의 직선 채널과 5.1×5.5 Å 크기의 싸인 형태 채널이 교차되어 있다. ZSM-5 촉매는 형상 선택성이 우수하고, 활성저하 정도가 낮으며, 높은 Si/Al 비에 의해 열적 안정성이 우수하므로[14], 메탄올 전환반응[15, 16], 톨루엔의 알킬화반응[17], 자일렌의 이성화반응[18] 등에 널리 사용되고 있으며, 특히 가솔린 옥탄가 증진 및 프로필렌 생산량 증진을 위해 접촉분해반응의 촉매 제조에 핵심 첨가제로 사용되고 있다[19].

경질 올레핀 제조를 위한 접촉분해용 촉매가 650 ºC 이상의 스팀 분위기 하에서 수개월 이상 장시간 운전되어야 하는 상황을 고려할 때 H-ZSM-5 촉매를 안정화 과정 없이 촉매로 사용하는 것에는 많은 제한이 따르며, 수열 안정성을 향상시키기 위한 노력이 시도되고 있는 상황이다. 접촉분해반응에 사용되는 촉매는 650~740 ºC 범위의 높은 온도 및 20~40 wt% 범위의 스팀 분위기 하에서 장시간 노출되기 때문에 높은 수열 안정성을 확보하는 것이 매우 중요하다[3-5].

본 연구에서는 ZSM-5 촉매를 사용한 납사 접촉분해반응에서 열분해반응이 접촉분해반응의 전환율과 선택도에 미치는 영향을 살펴보고자 n-옥탄의 접촉분해반응을 수행하였다. 그리고, 접촉분해반응에 높은 분해 활성 및 경질올레핀 선택도를 나타내는 ZSM-5 촉매의 공기 및 스팀 분위기 하에서 안정성을 살펴보았다. 촉매의 전처리 조건에 따른 촉매의 활성저하 정도를 조사하여 납사 접촉분해용 촉매 설계를 위한 자료를 제공하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 촉매 전처리

본 연구에서는 Si/Al 비가 25인 Zeolyst사의 NH_4-ZSM-5(model No: CBV5524G)를 550~750 ºC 범위에서 24시간 소성하여 H-형으로 전환시켜 사용하였다. NH_4-ZSM-5를 650 ºC에서 24시간 소성한 후, 550~750 ºC 에서 24시간 동안 100% 스팀으로 처리하여 스팀처리된 ZSM-5 촉매를 만들었다.

2-2. 촉매의 특성분석

X-선 회절(XRD) 분석, 질소흡착에 의한 기공분석, 암모니아 승온탈착법(NH_3-TPD), ^{27}Al과 ^{29}Si magic angle spinning(MAS) 핵자기공명(NMR) 방법으로 촉매의 특성을 분석하였다.

1) XRD 분석: 전처리 전·후의 촉매 결정성 변화를 살펴보기 위하여 X-선 회절계(Siemens D-5005, Cu Kα=1.5418 Å)를 사용하여 XRD 분석을 하였다. 사용 전압과 전류는 40 kV와 40 mA로 분석 구간은 2θ가 5~40º 이고, 단계 크기는 0.02º, 단계 시간은 4초로 고정하였다.

2) 기공분석: Micromeritics 사의 ASAP 2405를 사용하여 액체 질소 온도에서 질소를 사용하여 흡·탈착 등온선을 구하였다. 상온에서 흡착된 기체제거를 위하여 300 ºC에서 압력이 10^{-3} Torr 이하로 유지된 후 흡착 실험을 수행하였다. P/P_o=0.002~0.03 범위에서 흡착등온선으로 비표면적을 구하였으며, P/P_o=0.99에서 흡착된 기체양을 액체질소부피로 환산하여 총기공부피, t-plot를 사용한 미세기공부피를 측정하였다. t-plot으로부터 얻어진 미세기공부피와 Horvath-Kawazoe 식을 이용하여 2 nm의 기공크기에 해당하는 상대 압력 P/P_o=0.1에서의 미세기공부피를 비교하였다.

3) NH_3-TPD: 열전도탐지기(thermal conductivity detector, TCD)가 붙어 있는 Micromeritics AutoChem II 2920을 이용하여 촉매 0.1 g

을 He 분위기에서 승온속도를 5 ºC/min으로 500 ºC에서 2시간 전처리 후, 10% NH_3/He을 30 cm^3/min의 유량으로 80 ºC에서 30분간 흡착하였다. 암모니아 흡착 후 He 분위기로 1시간 동안 유지하여 물리흡착된 암모나아를 탈착 후 50 cm^3/min 유량의 He 분위기에서 700 ºC 까지 10 ºC/min으로 승온하여 NH_3-TPD 실험을 하였다.

4) MAS NMR: 4 mm 이중 공명 프로브를 장착한 500 MHz NMR 분광측정기(bruker avance 500)를 이용하여 ^{27}Al과 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼을 구하였다. ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼은 ^{27}Al 진동수 130.325 MHz, 회전 속도 12.0 kHz, 3,000번 스캔을 수행하여 얻었다. 조작 조건은 π/4 rad, 5.00 μs의 펄스 길이와 지연 시간은 1.0초였으며, $Al(H_2O)_6^{3+}$ 용액을 기준으로 ^{27}Al 화학적 변이 값을 구하였다. ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼은 회전 속도 10 kHz, ^{29}Si 진동수 99.351 kHz, π/2 rad, 8 μs의 펄스 길이를 사용하였다. 지연 시간은 30초로 3,000번 스캔을 수행하였으며, tetramethylsilane(TMS)을 기준으로 ^{29}Si의 화학적 변이 값을 구하였다.

2-3. 반응장치 및 실험방법

납사 성분 중의 하나인 n-옥탄을 반응물로 하여 상압에서 고정층 "U"자 석영반응기를 이용하여 촉매분해반응을 조사하였다. 반응물의 운반기체는 질소를 사용하였으며, 유량은 질량 유량계(MFC, Brooks 5850)로 조절하였다. 반응물 내의 n-옥탄 및 물의 분압은 온도 조절이 가능한 포화기를 사용하여 조절하였으며, 각각 2.0 및 1.0 kPa이 되도록 유지하였다. 이때의 n-옥탄과 물의 유량은 표준상태 기준으로 각각 1.0과 0.5 cm^3/min에 해당되며, 질소를 포함한 총 유량은 50 cm^3/min이었다. 촉매 전처리를 위하여 반응기에 촉매 0.1 g을 넣고 50 cm^3/min으로 질소를 흘리며 2 ºC/min으로 750 ºC까지 승온 후 1시간 처리하였으며, 처리 후 반응온도를 675 ºC로 내려 6시간 동안 n-옥탄의 촉매분해반응을 진행하였다. 생성물의 분석은 0.32 mm × 60 m Volamine Chrompack capillary column 및 불꽃이온검출기(FID)가 장착된 Varian 3800 GC로 수행하였다. 전환율은 소모된 n-옥탄 몰수로부터 공급된 n-옥탄 몰수의 비로 계산하였으며, 선택도는 생성물 중 각 성분이 차지하는 중량비로 나타내었다. 각 생성물에 대한 수율은 생성물 중량에 대해 공급된 n-옥탄의 중량 비로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소성 및 스팀 처리에 의한 ZSM-5의 구조변화

접촉분해반응에 높은 분해활성 및 경질 올레핀 선택도를 나타내는 ZSM-5 촉매의 공기 및 100% 스팀처리 후 열적 안정성을 조사하였다.

Fig. 1(A)는 Si/Al 비가 25인 NH_4-ZSM-5를 550, 650, 750 ºC의 공기 분위기에서 각각 24시간씩 소성한 후 XRD 분석 결과이다. 소성온도를 550에서 750 ºC까지 높여도 XRD 피크 세기는 줄어들지 않았으며, 회절 형태도 참고 문헌에 나와 있는 ZSM-5의 XRD 패턴과 잘 일치하였다[20]. 이로부터 750 ºC까지는 공기 분위기하 소성에 의해서는 XRD 상으로는 구조변화가 일어나지 않음을 확인하였다.

650 ºC에서 24시간 소성한 H-ZSM-5를 550, 650, 750 ºC로 24시간 동안 스팀 처리 후에 XRD 변화를 Fig. 1(B)에 나타냈다. 소성한 촉매와 같이, 750 ºC에서 스팀으로 처리한 후에도 ZSM-5 고유의 특성 피크가 잘 보전되었고, 피크 세기에도 의미있는 변화가 없었다.

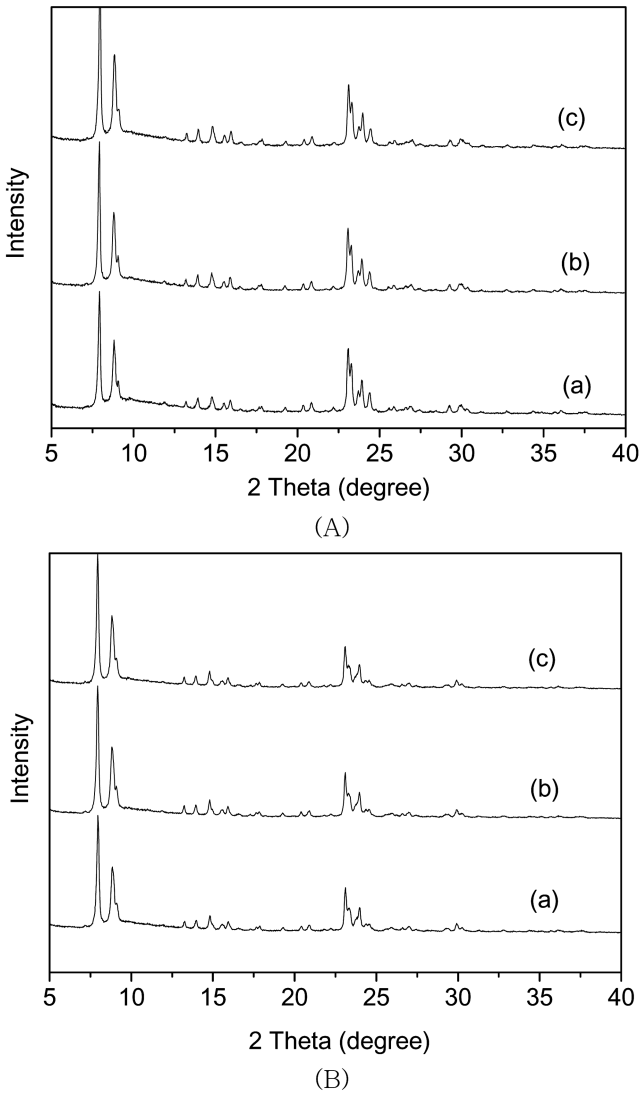

Fig. 1. XRD patterns of H-ZSM-5 zeolite (A) after calcination at (a) 550, (b) 650, and (c) 750 ºC for 24 h and (B) after calcination at 650 ºC for 24 h and then steam treatment at (a) 550, (b) 650, and (c) 750 ºC for 24 h.

XRD 분석 결과로부터 H-ZSM-5는 소성 또는 스팀 처리 온도가 750 ºC까지는 결정구조 측면에서 매우 안정하였다.

3-2. 소성 및 스팀 처리에 의한 ZSM-5의 세공분포특성

소성 및 스팀 처리한 ZSM-5 촉매의 비표면적, 미세기공부피 및 총기공부피 변화를 Table 1에 정리하였다.

비표면적 변화에서는 소성보다는 스팀 처리에서 온도의 영향이 더 컸다. 소성 처리한 H-ZSM-5의 비표면적은 550 ºC에서 461 m^2/g, 750 ºC에서 426 m^2/g으로 소성온도가 550 ºC에서 750 ºC로 증가함에 따라 약 9% 감소하였다. 반면, 스팀 처리한 시료의 비표면적은 처리 온도가 550 ºC에서 750 ºC로 증가함에 따라 424 m^2/g에서 399 m^2/g으로 약 15% 정도 감소하였다.

소성 및 스팀 처리에 의한 비표면적 감소 원인을 더 정확하게 확인하기 위하여, 미세기공과 중기공으로 구분하여 기공부피 변화를 비교 분석하였다.

미세기공부피 측정에 가장 널리 사용되는 방법은 *t* plot 방법에서

Table 1. BET surface area, micropore volume and total pore volume of H-ZSM-5 zeolite catalysts treated at different conditions

Sample treatment		S_{BET}(m^2g^{-1})	Pore volume (cm^3g^{-1})		
			Micro		Total
Method	Temp. (°C)		t-plot	P/P_o=0.1	
Calcination	550	461	0.172	0.177	0.309
	650	443	0.175	0.174	0.272
	750	426	0.167	0.162	0.249
Steaming	550	424	0.160	0.161	0.284
	650	397	0.147	0.150	0.287
	750	399	0.152	0.150	0.279

는 계산을 위하여 선택하는 압력 범위를 어떻게 설정하느냐에 따라 미세기공부피 값이 변한다[21]. 정확한 미세기공부피 값을 얻기 위해서는 상대 압력 P/P_o=0.1에서 Horvath- Kawazoe 식에 의해서 얻어지는 2 nm 이하의 미세기공부피와 비교 검증할 필요가 있다[22]. Table 1에 정리한 것과 같이, *t* plot를 사용하여 얻어진 미세기공부피와 상대 압력 P/P_o=0.1에서 얻어진 미세기공부피는 거의 유사하였다.

처리 분위기 및 온도에 따른 미세기공 및 총기공부피 변화에서 미세기공부피는 소성 및 스팀 처리 온도가 증가함에 따라 모두 감소하나, 총기공부피의 경우 스팀 처리 때보다는 소성 처리 때 더 많이 감소하였다. 온도가 550에서 750 °C로 증가함에 따라 미세기공부피는 소성 처리로는 0.177에서 0.162 cm^3/g으로, 스팀 처리 후에는 0.161에서 0.150 cm^3/g으로 비슷하게 줄어들었다. 총기공부피는 소성 처리로는 0.309에서 0.249 cm^3/g으로, 스팀 처리 후에는 0.284에서 0.279 cm^3/g으로 소성 처리 로는 약 20% 정도 줄어드나 스팀 처리 후에는 별로 줄어들지 않는다.

이와 같이, 소성 처리는 비표면적 및 미세기공부피 감소와 함께 총기공부피가 비례하여 감소하는 것은 주로 미세기공 감소에 기인하는 것으로 판단된다. 반면, 스팀 처리 후에 비표면적 및 미세기공부피 감소와 달리 총기공부피가 유지되는 것은 미세기공뿐만 아니라 중기공이 함께 관여하기 때문으로 여겨진다. 즉, 스팀 처리 후에는 입자간 결합에 의하여 중기공을 형성하며, 이렇게 형성된 중기공이 감소된 미세기공부피를 보충하여 총기공부피 감소를 완화하는 데 기여하는 것으로 해석된다.

스팀 처리에 의한 기공분포 변화 경향은 흡탈착 등온선으로부터 보다 쉽게 관찰할 수 있다. Fig. 2에 소성 및 스팀 처리 후의 H-ZSM-5 촉매의 흡탈착 등온선을 나타냈다. 소성 처리 후에는 스팀 처리 후보다 단순한 흡탈착 등온선을 보여 주고 있으며, 소성 처리한 시료는 온도가 증가함에 따라 단지 미세기공 붕괴 또는 입자 엉김 현상에 의한 비표면적 및 흡착부피 감소가 일어났다. 전체적으로 미세기공에서 일어나는 단분자 흡착에 의한 흡 · 탈착 형태를 나타내는 반면, 스팀 처리 후에는 질소 흡탈착 등온선에 많은 변화가 보였다. 즉, 소성 처리 후에는 보이지 않던 P/P_o=0.25 부근에서의 흡착부피 증가가 스팀처리 후에는 뚜렷하게 나타났다. 상대 압력 P/P_o=0.25는 2.3 nm의 기공 크기에 해당하는 중기공으로서 스팀 처리 후 미세입자로 구성되어 있던 입자 간의 엉킴 현상에 의하여 생기는 새로운 기공이라 할 수 있다.

이상과 같이, 소성과 달리 스팀 처리 후에 세공분포 및 비표면적에 큰 변화가 있었으며, 스팀 처리 후에는 입자 간의 엉킴 현상에 의하여 새로운 기공 2.3 nm 크기의 중기공 형성되어 총기공부피가 거의 유지되었다.

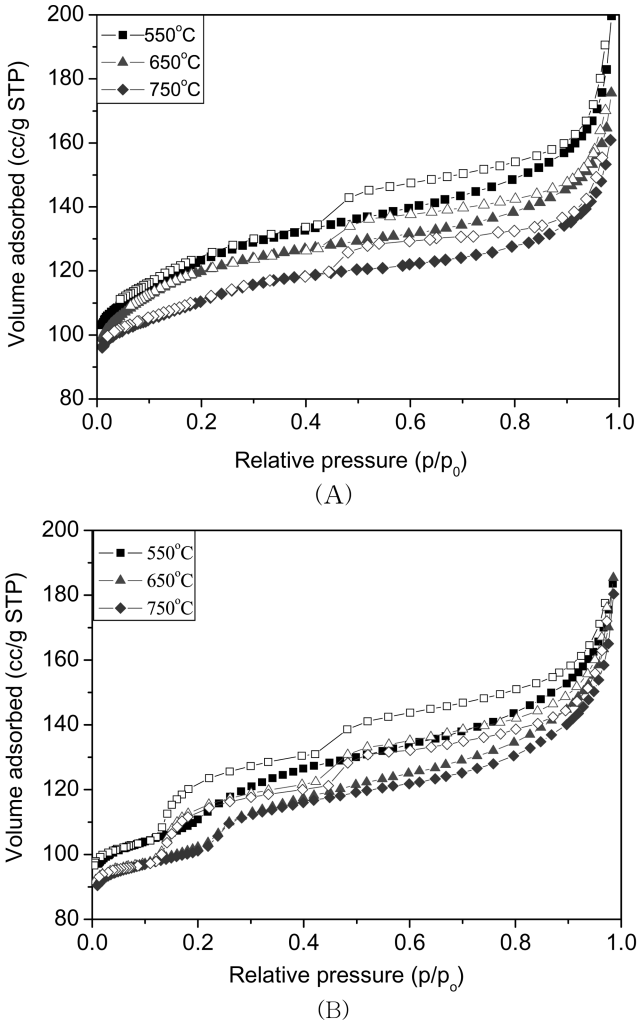

Fig. 2. N_2 adsorption-desorption isotherms of H-ZSM-5 zeolites (A) after calcination at 550, 650, and 750 °C for 24 h and (B) after calcination at 650 °C for 24 h and then steam treatment at 550, 650, and 750 °C for 24 h.

3-3. 스팀 처리가 ZSM-5의 산도에 미치는 영향

접촉분해반응에 있어 제올라이트 촉매의 산점은 분해활성과 선택도에 매우 중요한 영향을 미친다. 소성 및 스팀 처리 후의 H-ZSM-5 촉매의 산점을 조사하기 위하여 암모니아 승온탈착 실험 결과를 Fig. 3에 보였다.

H-ZSM-5 촉매는 200 °C 부근의 약산점과 450 °C 부근의 강산점으로 구분되는 두 가지 형태의 산점을 갖고 있으나, 750 °C 이상에서 소성 처리 또는 650 °C 이상에서 스팀 처리 후에는 두 산점 모두 현격한 감소가 일어났다. 특히, 650 °C 이상에서 스팀 처리 후에는 H-ZSM-5 촉매가 갖고 있는 강산점이 더 심하게 없어졌다. 이와 같은 강산점 소멸은 소성 처리보다는 스팀 처리 후 더욱 심하였으며, 또한 앞서 살펴본 결정구조 및 세공분포보다 변화 폭이 컸다.

3-4. 스팀 처리가 ZSM-5의 탈알루미늄에 미치는 영향

H-ZSM-5 촉매가 650 °C 이상의 스팀 분위기에 노출되면 강산점이 소멸된다. Fig. 4와 5에 소성 처리 및 스팀 처리한 시료의 ^{27}Al과 ^{29}Si MAS NMR을 이용하여 알루미늄 및 실리콘 원자 결합상태를 확인하였다.

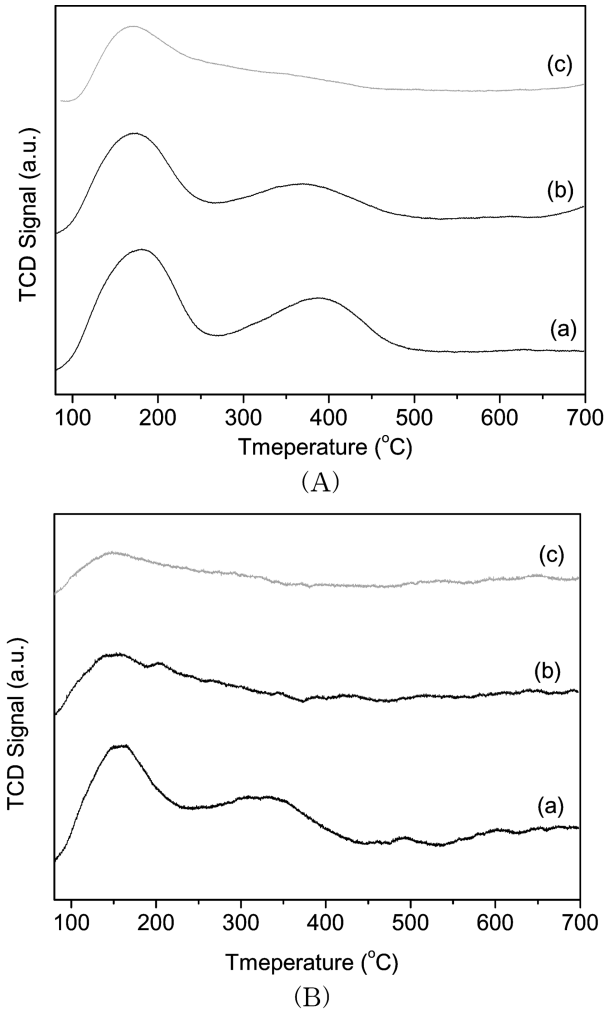

Fig. 3. NH_3-TPD profiles of H-ZSM-5 zeolites (A) after calcination at (a) 550, (b) 650, and (c) 750 °C for 24 h and (B) after calcination at 650 °C for 24 h and then steam treatment at (a) 550, (b) 650, and (c) 750 °C for 24 h.

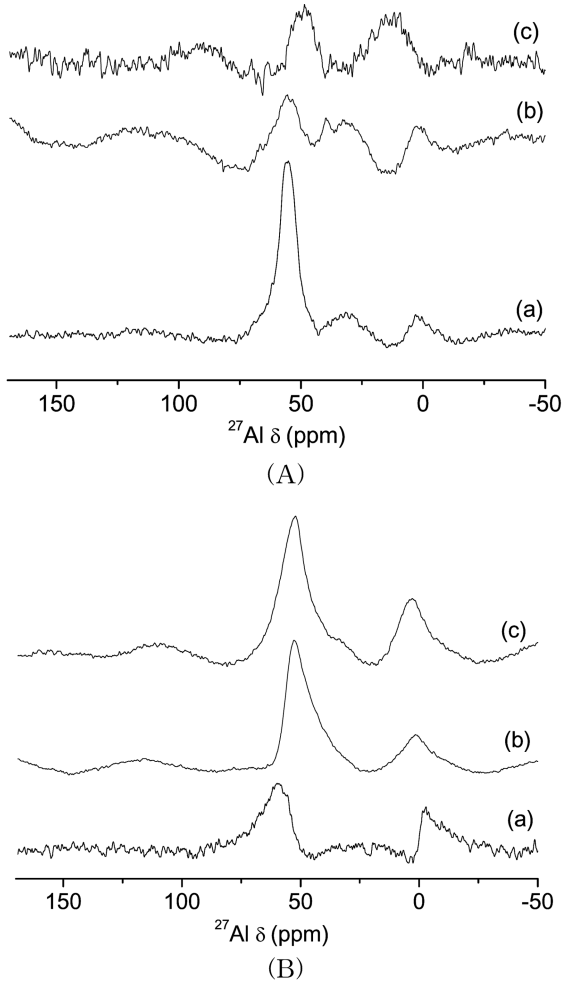

Fig. 4. ^{27}Al MAS NMR spectra of H-ZSM-5 zeolites (a) after calcination at (i) 550, (ii) 650, and (iii) 750 °C for 24 h and (b) after calcination at 650 °C for 24 h and then steam treatment at (i) 550, (ii) 650, and (iii) 750 °C for 24 h.

Fig. 4는 소성 처리 후 얻어진 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼을 보여주고 있다. 화학적 변이 값이 0 및 54 ppm을 갖는 두 개의 피크가 나타났으며, 0 ppm은 팔면체 배위구조 알루미늄, 54 ppm은 사면체 배위구조 알루미늄으로 기존 문헌 결과와 잘 일치한다[16]. 이 결과로부터 알 수 있는 것은 H-ZSM-5에 존재하는 모든 알루미늄이 제올라이트 구조내의 사면체 위치에 모두 존재하는 것은 아니며, 일부는 탈아루미늄 후 사면체 구조에서 벗어나 팔면체 구조로 존재하게 된다. 650 °C까지는 알루미늄이 사면체 배위구조를 유지하고 있으나, 750 °C 이상에서 소성하면 탈알루미늄이 급격히 진행되어 알루미늄이 사면체 배위구조 형태에서 팔면체 배위구조 형태로 일부 전환된다(Fig. 4(A)-(c)).

스팀 처리 후에는 소성 처리와 다르게 알루미늄의 구조변화가 더 심하였다. 스팀 처리 후에는 550 °C부터도 0과 54 ppm의 화학적 변이 값을 갖는 피크 외에 30 ppm의 화학적 변이 값을 갖는 새로운 피크가 관찰되었다. 이는 사면체, 팔면체 형태의 중간 구조로 5개의 산소가 배위구조 형태를 띠고 있는 오면 배위구조 알루미늄으로 해석된다[16]. 그러나 오면 배위구조 알루미늄이 square pyramid 알루미늄 또는 triangle bipyramid 알루미늄 구조를 갖는지는 정확히 구분하지 못하였다. 처리온도를 650 °C로 높이면 사면체 배위구조 알루미늄의 피크는 줄어들고, 오면 배위구조 알루미늄의 피크는 더욱 커졌다. 750 °C에서 스팀 처리 후에는 오면 배위구조 알루미늄이 6개의 산소와 배위 결합되어 있는 팔면체 배위구조 알루미늄으로 전환되었다. 그러나 750 °C에서 스팀으로 처리하여도 사면체 배위구조 형태의 알루미늄 피크는 크기가 크게 줄어들었지만 완전히 사라지지는 않았다. 즉, 750 °C에서 스팀 처리한 후에도 100%의 탈알루미늄은 완전히 진행되지 않고 일부 알루미늄이 제올라이트의 사면체 배위구조 결합 형태로 존재하였다. ZSM-5의 골격에 존재하는 사면체 배위구조 형태 알루미늄이 불안정한 중간 형태인 오면 배위구조 알루미늄을 거쳐 팔면체 배위구조 형태 알루미늄으로 탈알루미늄됨을 알 수 있으며, 소성과는 달리 스팀 처리에서는 탈알루미늄 과정이 촉진되었다.

스팀 처리에 의한 탈알루미늄 과정의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼 변화 과정을 Fig. 5에 나타냈다. H-ZSM-5는 사면체 배위구조 결합 형태 실리콘 주변에 알루미늄이 있게 되면 -113±3 ppm의 화학적 변이 값을 갖는 전형적인 실리콘 피크형태를 보여준다[24]. Fig. 5(A)와 (B)를 비교해 보면, 탈알루미늄 현상은 소성보다는 스팀 처리에 의해 더 심하게 일어났다. 즉, 소성 처리 온도를 750 °C까지 높여도

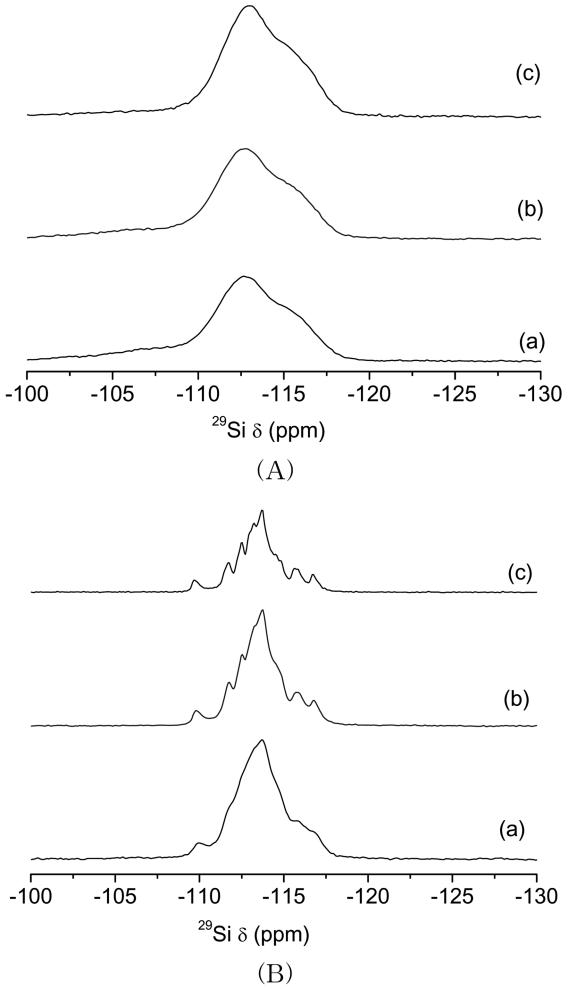

Fig. 5. ^{29}Si MAS NMR spectra of H-ZSM-5 zeolites (A) after calcination at (a) 550, (b) 650, and (c) 750 °C for 24 h and (B) after calcination at 650 °C for 24 h and then steam treatment at (a) 550, (b) 650, and (c) 750 °C for 24 h.

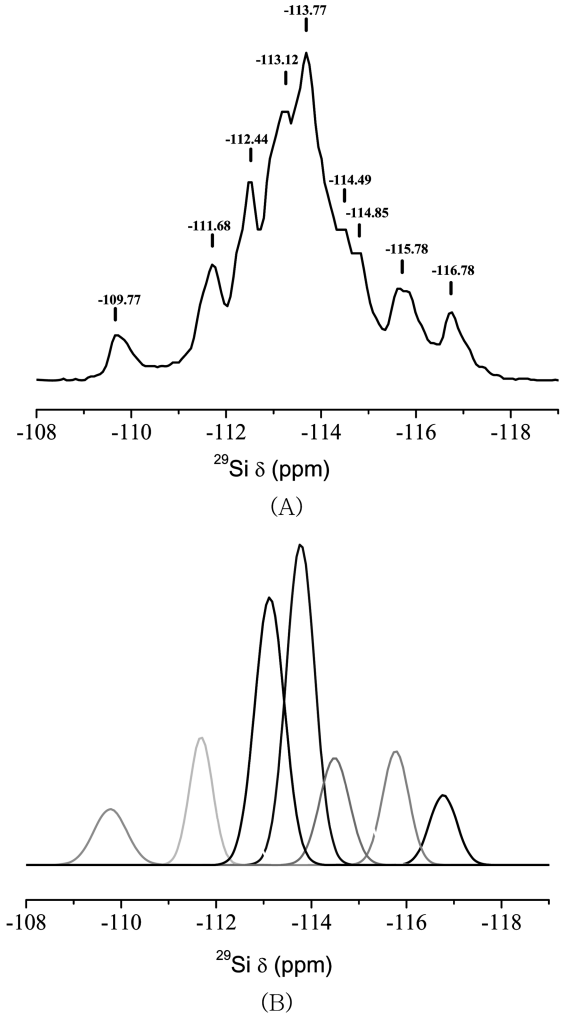

Fig. 6. ^{29}Si MAS NMR spectrum of H-ZSM-5 (A) after treatment with 100% steam at 750 °C for 24 h and (B) after deconvolution of (A). The spectrum was deconvoluted with total 9 peaks with intensity ratio of 1 : 2 : 3 : 5 : 6 : 2 : 2 : 2 : 1.

피크 형태에 큰 변화가 없으나, 스팀 처리 후에는 탈알루미늄으로 인하여 피크가 여러 개로 나누어져 복잡해진다. 이런 복잡성은 ZSM-5 골격에 서로 다른 배위구조에 위치하는 알루미늄이 탈알루미늄되면서 여러 개로 분리되어 나타나는 현상은 소성 및 스팀 처리 온도가 높아질수록 그 변화는 더욱 심하다. 즉, 이러한 복잡성은 스팀 처리 온도가 높아질수록 제올라이트 골격 내의 알루미늄이 빠져나와 Si(4 Si)에 가까운 상태를 나타내는 것으로 순수한 실리콘 원자만으로 이루어진 결정 상태 자리가 증가하여 여러 개의 피크로 나누어진다[24]. Fig. 6은 탈알루미늄이 가장 많이 진행된 750 °C에서 스팀 처리한 H-ZSM-5의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼(A)로 분해한 결과(B)를 보여준다. 본 스펙트럼은 9개의 가우시안 피크로 나누어질수 있으며, 가장 작은 피크의 세기를 1로 할 경우 각각의 세기 비는 1 : 2 : 3 : 5 : 6 : 2 : 2 : 2 : 1로 나타낼 수 있고, 총합은 24이다. 이것은 ZSM-5 제올라이트 골격에서 배위구조 상태가 다른 24개의 알루미늄 또는 실리콘이 결정 구조로 구성될 수 있다는 것과 잘 일치한다[24].

3-5. 소성 및 스팀 처리가 접촉분해반응에 미치는 영향

H-ZSM-5의 소성 및 스팀 처리가 접촉분해반응에서 전환율 및 에틸렌, 프로필렌의 선택성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 n-옥탄의 열분해반응과 촉매분해반응을 조사하여 Table 2와 3에 정리하였다.

3-5-1. 열분해반응

열분해반응에서는 600 °C가 되어야 n-옥탄의 분해되기 시작하며, 반응 온도가 높아지면 전환율이 증가하여 675 °C에서는 47.3%, 750 °C에서 96.9%가 된다. 이처럼 n-옥탄은 600 °C부터 열분해되므로 경질올레핀을 제조하기 위한 접촉분해반응 온도인 675~700 °C 영역에서는 촉매분해반응뿐만 아니라 열분해반응도 같이 진행된다.

경질올레핀의 수율 및 에틸렌과 프로필렌의 비는 열분해온도가 증가하여도 일정한 경향을 보이고 있다. 반응온도가 600에서 750 °C로 증가함에 따라 에틸렌 수율은 3.9에서 53.4%, 프로필렌 수율은 2.0에서 16.2%로 증가하였으며, 에틸렌/프로필렌 비 역시 1.9에서 3.3으로 증가하였다. 이러한 에틸렌/프로필렌 생성비의 변화는 에틸렌 및 프로필렌의 수율에 온도 의존성이 있다는 것이다. 즉, 반응온도가 높아지면 프로필렌보다는 에틸렌이 선택적으로 생성되며, 에틸렌 수율은 일정한 비율로 선형적으로 증가하고 프로필렌 수율은 700 °C 부근부터 증가 속도가 둔화된다. 이 처럼 프로필렌의 생성이

Table 2. Conversion and product distribution in thermal cracking of n-octane at different temperature

Reaction Temperature (°C)	600	675	700	750
n-Octane conversion (mol %)	12.3	47.3	70.9	96.9
Product yield (wt%)				
Methane	0.7	3.3	5.5	9.7
Ethylene	3.9	20.3	34.0	53.4
Ethane	0.4	1.1	1.5	1.8
Propylene	2.0	10.0	15.3	16.2
Propane	0.0	0.2	0.3	0.3
i-Butane	0.0	0.0	0.0	0.0
1-Butene	1.5	5.2	6.3	2.6
1,3-Butadiene	0.0	1.5	3.3	5.8
i-Butene	0.0	0.0	0.1	0.2
n-Butane	0.0	0.1	0.2	0.3
2-Butene	0.0	0.0	0.2	0.2
C_5	1.3	2.7	2.3	2.0
C_6	1.4	1.9	1.0	0.9
Benzene	0.0	0.0	0.3	2.3
C_7	0.6	0.8	0.4	0.7
Toluene	0.5	0.3	0.2	0.5
p-Xylene	0.0	0.0	0.0	0.1
m-Xylene	0.0	0.0	0.0	0.1
o-Xylene	0.0	0.0	0.0	0.0
Ethylene + Propylene	5.9	30.3	49.3	69.6
Ethylene / Propylene	2.0	2.0	2.2	3.3
Butenes	1.5	6.7	10.2	8.8
C_5	1.3	2.7	2.3	2.0
$C_6 + C_7$	2.0	2.7	1.4	1.6
Aromatics	0.5	0.3	0.5	3.0

Reaction conditions: n-octane/water vapor/N_2 molar ratio=1/0.5/48.5; total flow rate 50 cm^3 min^{-1}, catalyst weight=0.1 g, and reaction temperature= 675 °C.

감소하고 에틸렌 생성이 증가하는 것은 β-분해가 주가 되는 n-옥탄의 열분해반응이 주로 라디칼 기구에 의해 진행되고 있음을 말해주며, 분해 온도가 높으면 높을수록 에틸렌/프로필렌 비가 증가하고 에틸렌을 선택적으로 생산하는데 유리함을 알 수 있다.

이성화반응의 생성물인 i-C_4H_{10}과 i-C_4H_8은 거의 생성되지 않았다. 750 °C 이내의 열분해반응에서는 이성화반응이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 방향족 화합물의 수율은 750 °C에서 3.0%로 낮았고, 방향족 혼합물의 주생성물은 벤젠이었다[25].

3-5-2. 접촉분해반응

소성 및 스팀 처리 조건이 n-옥탄 분해반응의 전환율 및 선택도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다양한 조건에서 전처리한 H-ZSM-5 촉매로 675 °C에서 조사하여 Table 3에 나타냈다.

3-5-2-1. 소성온도에 따른 영향

Table 3에서 볼 수 있듯이, 소성온도가 낮을수록 n-옥탄 분해반응에 대해 분해활성이 높았으며, 반응시간에 따라 활성저하가 느렸다. 소성온도 650 °C까지는 반응시간 30분에서 전환율이 100%이었지만 750 °C에서 소성처리 후에는 87% 전환율로 13% 감소하였다. 반응시간에 따른 활성저하 정도를 확인하기 위하여, 반응시간 30분에서 전환율과 반응시간 400분에서 전환율을 비교하였다. 모든 촉매에서 활성저하가 진행되었으나, 소성온도가 높을수록 활성저하 정도가 심하였다. 즉, 550 °C에서 처리한 촉매의 n-옥탄 전환율이 100에서 89%로 11% 감소한 반면, 750 °C에서 처리한 촉매의 경우는 87에서 71%로 16% 감소하였다.

에틸렌과 프로필렌 수율은 소성온도에 따라 다른 의존성을 나타내었다. 에틸렌의 경우는 소성온도가 증가할수록 수율이 선형적으로 감소하는 경향을 나타냈으나, 프로필렌의 경우는 650 °C에서 소성한 촉매에서 가장 높은 수율이 얻어졌다. 또한, 반응 시간에 따른 영향에 있어서도 에틸렌의 경우 급격한 수율 감소 경향을 나타낸 반면 프로필렌의 경우는 감소 정도가 심하지 않았다.

접촉분해반응 결과를 열분해반응 결과와 비교하여 촉매분해반응에 미치는 열분해반응의 기여를 검토하였다. 675 °C에서 열분해반응으로 부터 얻은 47%의 n-옥탄 전환율, 20.3% 에틸렌 및 10.0% 프로필렌 수율을 촉매분해반응과 비교할 때 모든 경우에 있어 열분해반응보다는 촉매분해반응에서 높은 n-옥탄의 전환율 및 메틸렌, 프로필렌 수율을 보여주고 있지만 촉매분해반응에서 얻은 에틸렌 및 프로필렌의 수율에는 열분해반응 효과가 반영되어 있다. 접촉분해반응과 열분해반응의 가장 큰 차이점은 에틸렌/프로필렌 비가 열분해반응에서는 2.0인데 반해서 촉매분해반응에서는 1.0에 가까운 수치를 보여주고 있다는 것이다. 이는 H-ZSM-5가 갖고 있는 산점으로 인해 프로필렌이 선택적으로 생성되기 때문으로 설명될 수 있다[22].

3-5-2-2. 스팀 처리 온도에 따른 영향

스팀 처리한 H-ZSM-5 촉매에서 전환율은 소성 처리한 촉매에 비해 크게 낮았다. 550 °C에서 스팀 처리된 H-ZSM-5 경우 30분 반응시간에서 n-옥탄의 전환율은 76.9%로 750 °C에서 소성된 H-ZSM-5 촉매에서 전환율 87.1% 보다 10% 이상 낮았다. 스팀 처리 온도를 750 °C로 높이면 전환율이 더 떨어져 53.3%였으며, 이 값은 열분해반응의 전환율 47.3%와 비슷하다. 에틸렌 및 프로필렌의 생성비에 있어 스팀 처리 온도가 550, 650, 750 °C로 증가함에 따라 에틸렌/프로필렌 비가 1.0, 1.4, 1.7로 증가하여 열분해반응에서 얻은 2.0에 접근한다.

H-ZSM-5를 650 °C 이상에서 스팀 처리하면 접촉분해 촉매로서 기능을 상실하여 분해반응의 대부분이 열분해반응에 의하여 진행된다. 이 원인은 Fig. 3 및 4의 스팀 처리된 H-ZSM-5의 ^{27}Al MAS NMR 과 NH_3-TPD 결과로 설명 가능하다. 550 °C 스팀 처리 후에는 탈알루미늄이 일부분만 진행되어 상당 부분 강산점이 존재하나, 처리 온도가 650 °C 이상의 높은 처리 온도에서는 탈알루미늄이 심화되어 대부분의 강산점이 사라지기 때문이다. 이러한 급격한 전환율 감소는 고온의 스팀 처리 시 발생하는 탈알루미늄 현상에 기인한 비표면적, 기공 부피 및 강산점 감소에 의한 것으로 해석될 수 있다.

3-5-2-3. 반응시간에 따른 촉매 활성저하

n-옥탄 분해반응의 반응 시간에 따른 전환율과 생성물 분포를 Fig. 7에 보였다. Fig. 7(A)는 반응 시간에 따른 전환율을 나타낸 것이다. 650 °C 이상에서 스팀 처리한 촉매에서는 열분해반응에 비해 4% 정도 높았으며, 시간에 길어져도 전환율이 일정하였다. 이에 반하여 소성 처리한 촉매에서는 반응 시간에 따라 촉매 활성저하가 심하다. 이러한 활성저하의 주원인은 산점에 의한 코크 침적에 의한 것으로서 550 °C에서 소성 처리한 촉매에서 반응 시간 8시간 경과 후에 최대 9 wt% 코크 침적이 관찰되었다.

Fig. 7(B)는 시간에 따른 에틸렌의 선택도를 보여주고 있다. 에틸렌의 선택도는 촉매 소성 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타

Table 3. Conversion and product distribution in catalytic cracking of n-octane over calcined and steamed H-ZSM-5 zeolite catalysts

Pretreatment	Calcination temperature (°C)						Steaming temperature (°C)					
	550		650		750		550		650		750	
Time on stream (min)	36	400	36	400	36	400	36	400	36	400	36	400
n-Octane conversion (mol %)	100.0	89.0	99.5	88.4	87.0	70.5	76.7	70.4	53.2	50.6	53.1	50.6
Product yield (wt%)												
Methane	6.0	4.7	5.0	4.3	4.0	3.6	3.8	3.3	3.4	3.3	3.8	3.7
Ethylene	42.3	23.9	37.0	24.2	27.2	22.0	23.5	21.3	20.3	19.5	21.5	20.4
Ethane	5.5	3.4	5.3	3.7	3.2	2.2	2.7	2.4	1.3	1.2	1.2	1.1
Propylene	26.6	25.1	31.4	27.6	28.9	22.2	24.0	22.0	14.2	13.3	13.0	12.1
Propane	3.1	3.9	4.2	4.1	3.5	2.1	3.0	2.6	0.6	0.5	0.4	0.3
i-Butane	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1-Butene	1.6	3.2	2.4	3.5	5.2	5.2	5.9	5.9	4.5	4.4	4.3	4.0
1,3-Butadiene	0.3	1.3	0.4	1.0	0.8	1.0	1.3	1.2	1.5	1.4	1.9	1.9
i-Butene	0.6	3.3	1.8	3.3	2.9	2.2	2.9	2.6	0.7	0.5	0.3	0.2
n-Butane	0.6	1.2	1.4	1.9	2.0	1.8	2.2	2.1	1.3	1.3	1.2	1.3
2-Butene	0.5	0.9	1.0	1.4	1.6	1.4	1.7	1.7	1.0	1.0	1.0	1.0
C_5	0.2	3.7	0.7	2.9	2.1	2.7	3.1	3.0	2.5	2.7	2.8	3.1
C_6	0.0	1.4	0.0	0.4	0.5	0.7	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	0.8
Benzene	5.6	5.2	4.2	4.5	2.0	1.5	0.8	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1
C_7	1.3	1.5	0.5	0.6	0.3	0.3	0.3	0.1	0.6	0.3	0.4	0.4
Toluene	4.1	3.6	2.8	2.8	1.4	0.9	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3
p-Xylene	0.2	0.5	0.1	0.4	0.2	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
m-Xylene	1.0	1.7	0.9	1.4	0.9	0.4	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
o-Xylene	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ehylene + propylene	68.9	49.0	68.4	51.8	56.1	44.2	47.5	43.3	34.5	32.8	34.5	32.5
Ethylene / Propylene	1.6	1.0	1.2	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.4	1.5	1.7	1.7
Butenes	3.0	8.7	5.6	9.3	10.5	9.8	11.8	11.4	7.7	7.3	7.5	7.1
C_5	0.2	3.7	0.7	2.9	2.1	2.7	3.1	3.0	2.5	2.7	2.8	3.1
$C_6 + C_7$	1.3	2.9	0.5	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	1.3	1.0	1.1	1.2
Aromatics	11.2	11.4	8.2	9.4	4.7	3.1	1.6	1.1	0.8	0.4	0.4	0.4

Reaction conditions: n-octane/water vapor/N_2 molar ratio = 1/0.5/48.5; total flow rate 50 cm^3 min^{-1}, catalyst weight = 0.1 g, reaction temperature = 675 °C

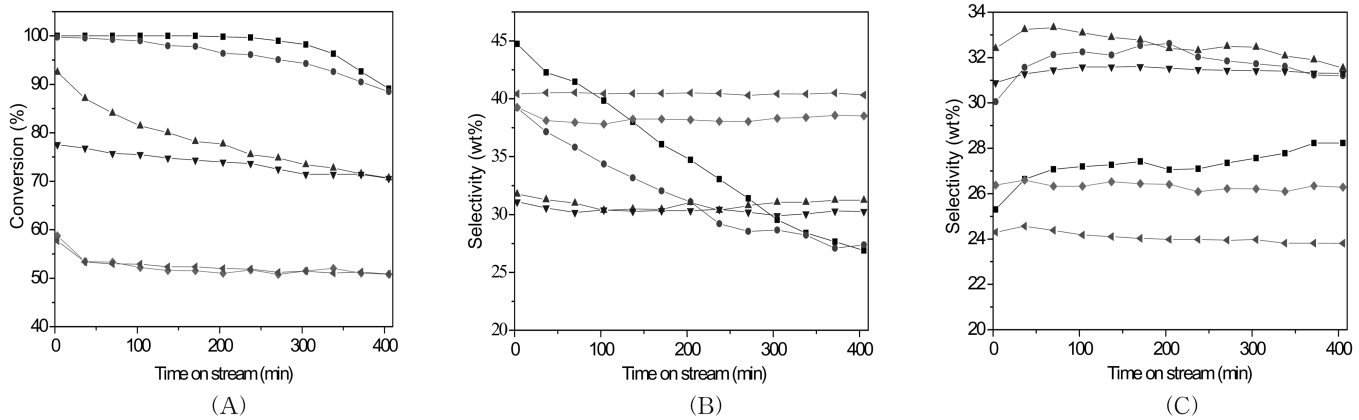

Fig. 7. The change of (A) conversion, selectivities to (B) ethylene, and (C) propylene depending on time on stream in catalytic cracking of n-octane at 675 °C over the H-ZSM-5 zeolite catalyst after calcination at 550 (■), 650 (●), and 750 (▲) for 24 h, and after calcination at 650 °C for 24 h and then steam treatment at 550 (▼), 650 (◆), and 750 (◀) for 24 h.

내었으나, 이와는 반대로 스팀처리 온도 증가와 비례하여 증가하는 경향을 나타냈다. 특히, 550과 650 °C에서 소성한 촉매의 경우 에틸렌 생성이 시간에 따라 급격히 감소하였다. 전체적으로 에틸렌 선택도는 열분해 반응에서 얻어진 선택도인 43%보다 낮은 값들을 보여 주고 있다.

H-ZSM-5 촉매의 소성 온도를 높이면 프로필렌 선택도가 증가하였으나, 스팀 온도를 높이면 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 7(C)는 반응 시간에 따른 프로필렌 선택도 변화를 보여주고 있다. 에틸렌과 달리, 프로필렌의 선택도는 시간에 따라 비교적 일정한 값을 나타내었으며, 같은 반응 조건의 열분해반응으로부터 얻어진 선택도 21% 보다 모두 높은 값을 나타냈다. 앞서 언급한 바와 같이 소성온도와 스팀 처리 온도 증가는 탈알루미늄에 의한 비표면적, 기

공부피와 함께 산점 감소를 초래하였고, 이러한 특성 변화는 반응 시간에 따른 전환율 및 에틸렌, 프로필렌의 선택도에 영향을 미쳤다.

4. 결 론

H-ZSM-5의 소성 및 스팀처리 조건에 따른 물리·화학적 특성 및 n-옥탄 접촉분해반응 특성을 살펴본 결과 소성보다는 스팀 처리 시 물리·화학적 성질의 변화가 커서 이에 따른 n-옥탄의 분해반응에서 활성저하가 컸다. 550~750 ºC 온도 범위에서 소성하거나 스팀으로 처리하여도 H-ZSM-5 촉매의 XRD 분석으로는 결정구조에서 큰 변화가 없었다. 그러나 750 ºC 이상의 소성 또는 550 ºC 이상의 스팀 처리는 질소 흡·탈착에 의한 비표면적 및 NH_3-TPD에 의한 강산점 양에 있어서 10% 이상 감소를 가져왔다. 특히, 650 ºC 이상 스팀 처리는 제올라이트 구조 내 탈알루미늄화 및 미세기공 붕괴가 심하게 진행되어 강산점 소멸 및 미세기공 감소와 입자 간 결합으로 인해 중기공이 형성되었다. ^{27}Al 및 ^{29}Si MAS NMR 분석 결과로 부터 스팀 처리에 의한 탈알루미늄은 사면체 배위구조 알루미늄 → 오면체 배위구조 알루미늄 → 팔면체 배위구조 알루미늄으로 이동과정을 거쳐 진행됨을 알 수 있었다.

n-옥탄 접촉분해반응에 있어 전환율, 경질올레핀 수율 및 에틸렌/프로필렌 비는 H-ZSM-5의 소성 및 스팀 처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 특히, 750 ºC에서 24시간 스팀 처리는 활성저하를 촉진하여 H-ZSM-5 제올라이트 촉매로서의 기능을 상실하여 열분해반응에 근접하는 전환율, 경질올레핀 수율 및 에틸렌/프로필렌 비를 나타냈다. 이와 같은 촉매의 활성저하는 스팀 처리에 의하여 H-ZSM-5의 격자를 이루고 있는 알루미늄의 탈알루미늄화 및 이로 인한 산점 손실 때문임을 확인하였다.

감 사

이 논문은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어사업 (이산화탄소 저감 및 처리 기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Park, Y. K., Jeon, J. Y., Han, S. Y., Kim J. R. and Lee, C. W., "Catalytic Cracking of Naphtha into Light Olefins," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**, 549-557(2003).
2. Zhao, G., Teng, J., Zhang, Y., Xie, Z., Yue, Y., Chen, Q. and Tang, Y., "Synthesis of ZSM-48 Zeolites and Their Catalytic Performance in C_4-olefin Cracking Reactions," *Appl. Catal. A: Gen.,* **299**, 167-174(2006).
3. Abbot, J. and Dunstan, P. R., "Catalytic Cracking of Linear Paraffins: Effects of Chain Length," *Ind. Eng. Chem. Res.,* **36**, 76-82 (1997).
4. Smirniotis, G. P. and Ruckenstein, E., "Comparison of the Performance of ZSM-5, β Zeolite, Y, USY, and Their Composites in the Catalytic Cracking of n-Octane," *Ind. Eng. Chem, Res*., **33**, 800-813(1994).
5. Lischke, G., Shreier, E., Parlitz, B., Pitsch, I., Lohse, U. and Woettke, M., "Cubic and Hexagonal Faujasites with varing Si/Al ratios II. Catalysis of *n*-heptane Cracking," *Appl. Catal. A: Gen.,* **129**, 57-67(1995).
6. Corma, A. and Orchilles, A. V., "Current Views on the Mechanism of Catalytic Cracking," *Micropor. Mesopor. Mater.,* **35**, 21-30(2000).
7. Mao, R. L. Melancon, S., Gauthier-Campbell, C. and Kletnieks, P., "Selective Deep Catalytic Cracking Process (SDCC) of Petroleum Feedstocks for the Production of Light Olefins: I. The Catlever Effect Obtained With a Two Reaction-Zones System on the Conversion of *n*-Hexane," *Catal. Lett*., **73**, 181-186(2001).
8. Melancon, S., Mao, R. L. Kletnieks, P., Ohayon, D., Intem, S., Saberi, M. A. and McCann, D., "Selective Deep Catalytic Cracking Process of Hydrocarbon Feedstocks for the Production of Light Olefins: II. Cooperative Effect of Thermal Cracking and Catalytic Reactions Observed in a 1-Zone Reactor," *Catal. Lett*., **80**, 103-109(2002).
9. Liu, C., Gao, X., Zhang, Z., Zhang, H., Sun, S. and Deng, Y. "Surface Modification of Zeolite Y and Mechanism for Reducing Naphtha Olefin Formation in Catalytic Cracking Reaction," *Appl. Catal. A: Gen.,* **264**, 225-228(2004).
10. Xue, N., Chen, X., Nie, L., Guo. X., Ding, W., Chen, Y., Gu, M. and Xie, Z., "Understanding the Enhancement of Catalytic Performance for Olefin Cracking: Hydrothermally Stable Acids in P/HZSM-5," *J. Catal.,* **248**, 20-28(2007).
11. Blasco, T., Corma, A. and Martinez-Triguero, J., "Hydrothermal Stabilization of ZSM-5 Catalytic-Cracking Additives by Phosphorus Addition," *J. Catal.,* **237**, 267-277(2006).
12. Jung, J. S., Kim, T. J. and Seo, G., "Catalytic Cracking of n-Octane over Zeolites with Different Pore Structures and Acidities," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(4), 777-781(2004).
13. Chen, D., Sharma, S., Cardona-Martinez, N., Dumesic, J. A., Bell, V. A., Hodge, G. D. and Madon, R. J., "Acidity Studies of Fluid Catalytic Cracking Catalysts by Microcalorimetry and Infrared Spectroscopy," *J. Catal.,* **136**, 392-402(1992).
14. Jeong, J. H., Lee J. W. and Rhee, H. K., "A Study of Methanol Conversion to Light Olefins over ZSM-5 Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.* **31**, 279-286(1993).
15. Chang, C. D., Lang, W. H. and Smith, R. L., "The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts," *J. Catal.,* **56**, 169-173(1979).
16. Kaeding, W. W. and Butter, S. A., "Production of Chemicals from Methanol: I. Low Molecular Weight Olefins," *J. Catal.,* **61**, 155-164(1980).
17. Kaeding, W. W., Chu, C., Young, L. B., Weistein, B. and Butter, S. A., "Selective Alkylation of Toluene with Methanol to Produce *para*-Xylene," *J. Catal.,* **67**, 159-174(1981).
18. Martens, J. A., Perez-Pariente, J., Sastre, E., Corma, A. and Jacobs, P. A., "Isomerization and Disproportionation of *m*-Xylene Selectivities Induced by the Void Structure of the Zeolite Framework," *Appl. Catal*., **45**, 85-101(1988).
19. Degnan, T. F., Chitnis G. K. and Schipper, P. H., "History of ZSM-5 Fluid Catalytic Cracking Additive Development at Mobil," *Micropor. Mesopor. Mater*., **35**, 245-252(2000).
20. Treacy, M. M. J. and Higgins, J. B., *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 5th ed. Elsevier, Amsterdam(2007).
21. Lippens, B. C. and de Boer, J. H., "Studies on Pore Systems in Catalysis V. The *t* Method," *J. Catal.*, **4**, 319-323(1965); De Boer J. H., Linsen, B. G., and Osinga, T. H., "Studies on Pore Systems in

catalysis VI. The Universal *t* Curve," *J. Catal.*, **4**, 643-648(1965); De Boer J. H., Linsen, B.G., van der Plas, Th., and Zondervan, G.J., "Studies on Pore Systems in Catalysis VII. Description of the Pore Dimensions of Carbon Blacks by the *t* Method," *J. Catal.*, **4**, 649-653(1965).
22. Lee, S.-H., Lee, D.-K., Shin, C.-H., Park, Y.-K., Wright, P. A. Lee, W. M. and Hong, S. B., "Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Zeolites IM-5 and NU-88," *J. Catal.,* **215**, 151-170(2003).
23. Corma, A., Martínez-Triguero, J., Valencia, S., Benazzi, E. and Lacombe, S., "IM-5: A Highly Thermal and Hydrothermal Shape-Selective Cracking Zeolite," *J. Catal.,* **206**, 125-133(2002).
24. Fyfe, C. A., Gobbi, G. C., Klinowski, J., Thomas J. M. and Ramdas, S., "Resolving Crystallographically Distinct Tetrahedral Sites in Silicate and ZSM-5 by Solid-State NMR," *Nature,* **296**, 530-533(1982).
25. Wojciehowski, B. W. and Corma, A., *Catalytic Cracking: Catalysts, Chemistry, and Kinetics, Chemical Industries Series,* **25**, Dekker, California(1986).